

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-088120

(43)Date of publication of application : 27.03.2002

(51)Int.Cl.

C08F 32/08

C08K 3/00

C08L 27/18

C08L 45/00

H01B 3/30

H01B 3/44

(21)Application number : 2001-071896

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 14.03.2001

(72)Inventor : SUGIMOTO KAZUNORI  
MORI YOICHI

(30)Priority

Priority number : 2000074208

Priority date : 16.03.2000

Priority country : JP

2000209439

11.07.2000

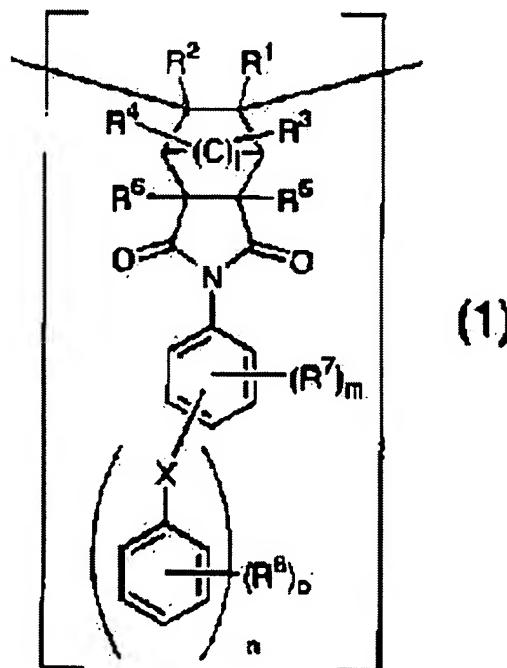
JP

(54) POLY(ALICYCLIC OLEFIN)

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a resin that has a low dielectric constant and a low refractive index.

SOLUTION: The objective poly(alicyclic olefin) characteristically comprises the recurring units represented by the following general formula (1) with a weight-average molecular weight of 500-5,000,000 (wherein l is 1-2; m, n, o are each an integer of 0-5 satisfying  $m+n \geq 1$ ; X is a direct bond, or O, S,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CO}$ , SO or  $\text{SO}_2$ ;  $\text{R}^1$ - $\text{R}^4$  are each H, F,  $\text{CF}_3$ , a 1-10C alkyl, a 6-20C aryl and may be identical or different;  $\text{R}^5$  and  $\text{R}^6$  are each H, or a 1-10C alkyl and may be identical or different;  $\text{R}^7$  and  $\text{R}^8$  are each F,  $\text{CF}_3$ ,  $\text{OCF}_3$ , a 1-10C alkyl group, a 6-20C aryl group and may be identical or different).



**\* NOTICES \***

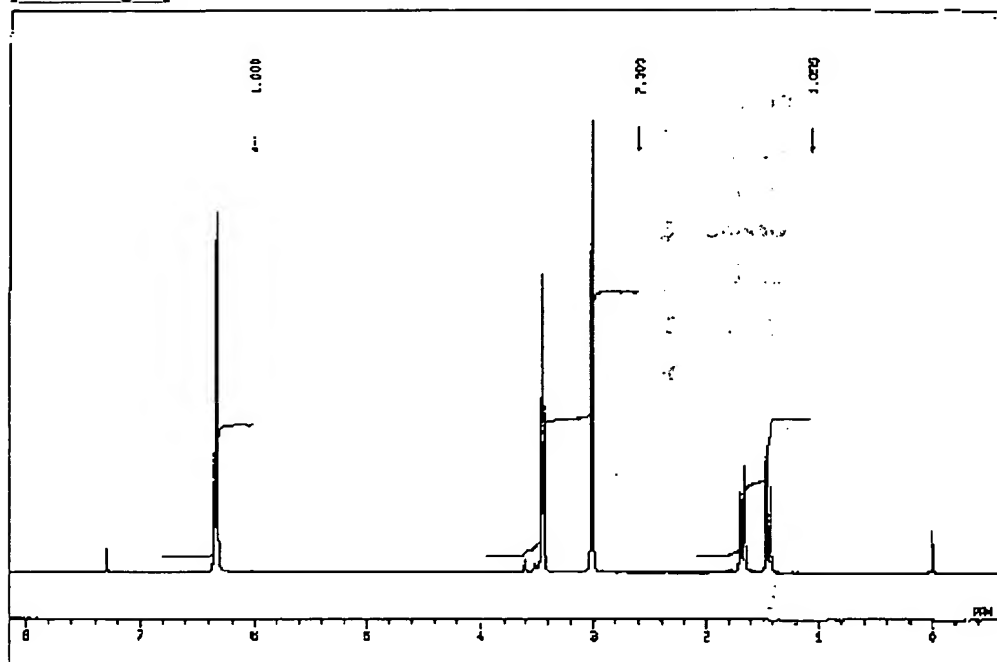
JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

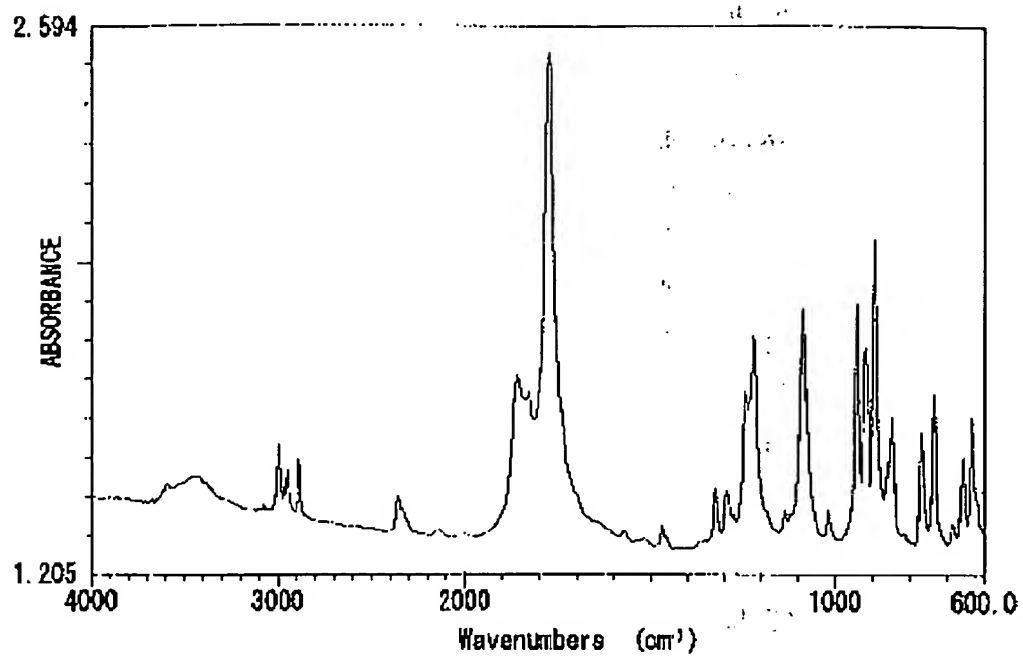
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

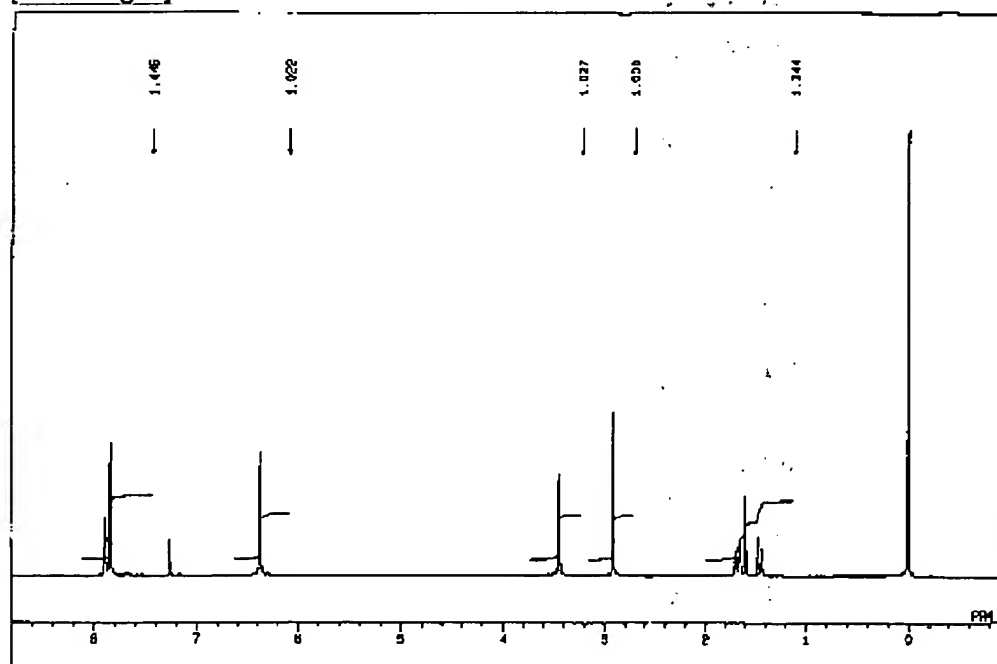
**DRAWINGS**

---

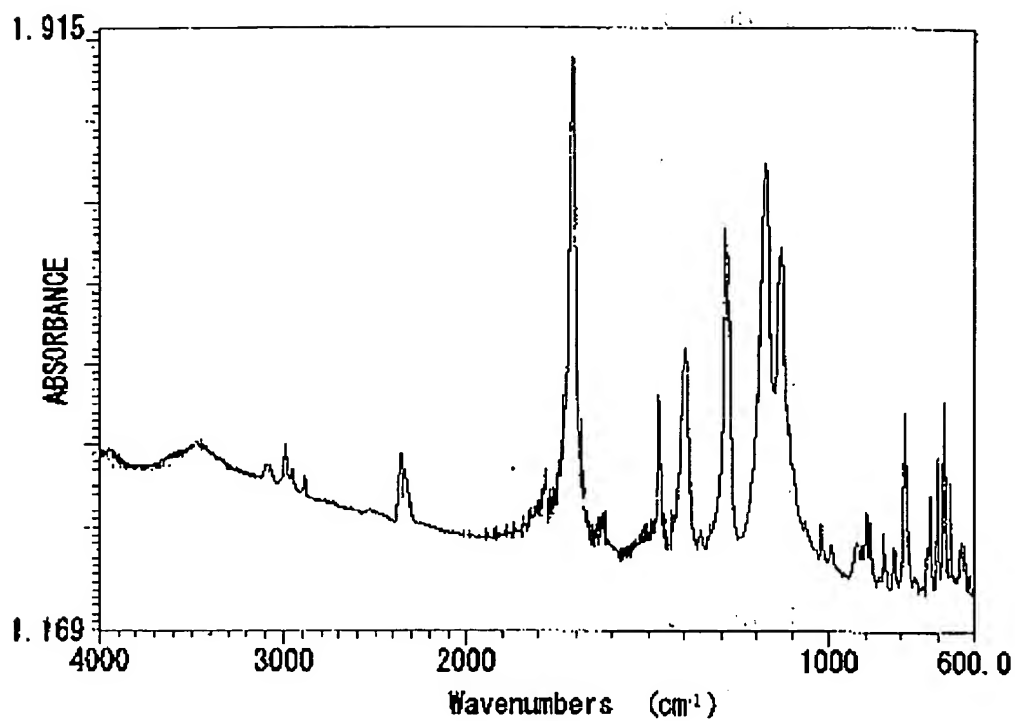
[Drawing 1][Drawing 2]



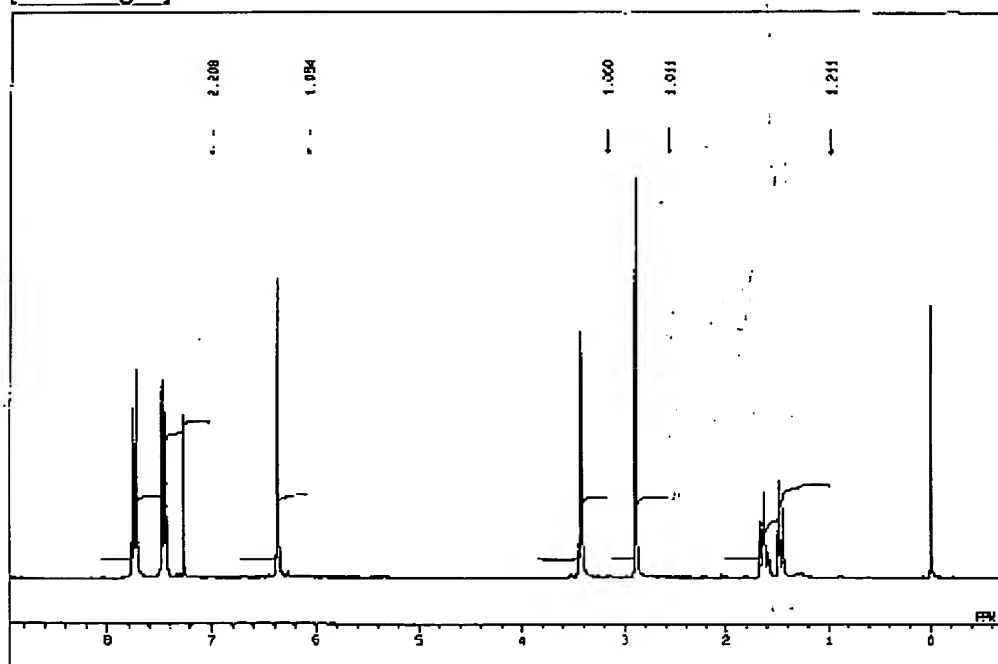
[Drawing 3]



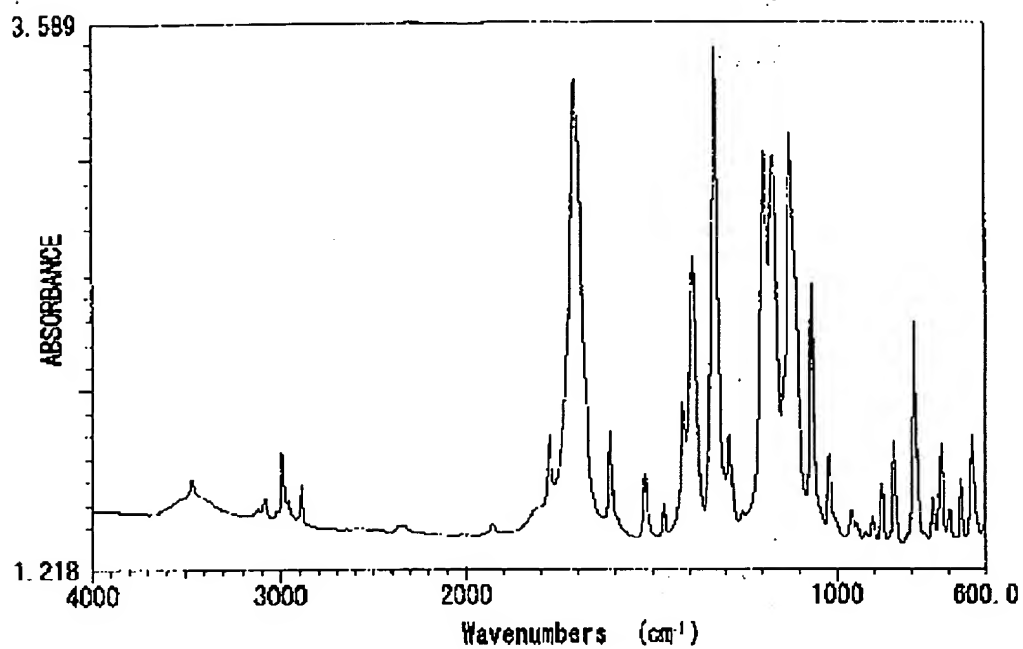
[Drawing 4]



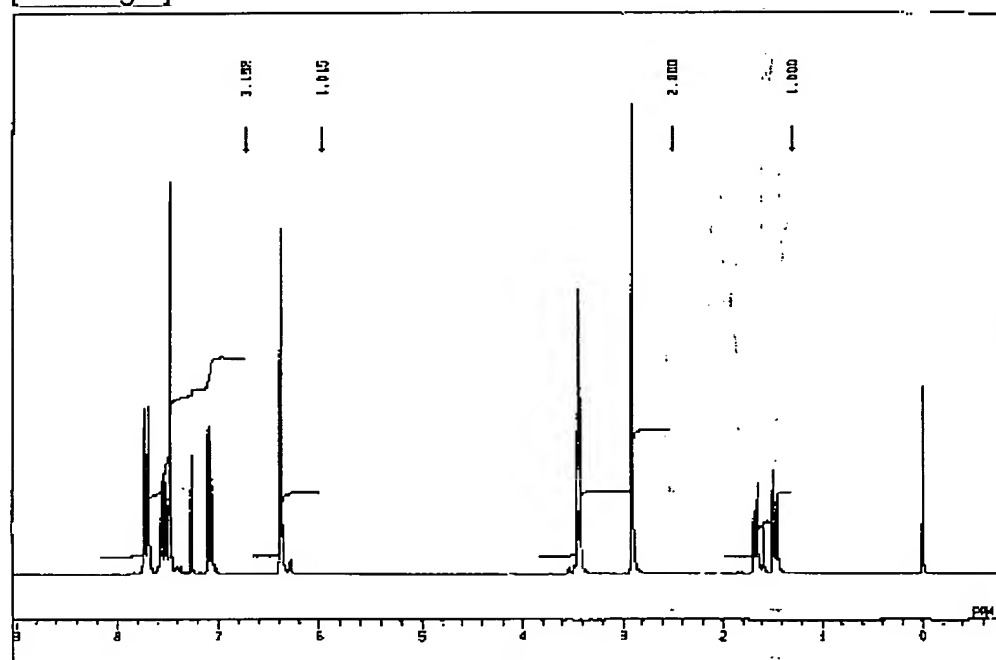
[Drawing 5]



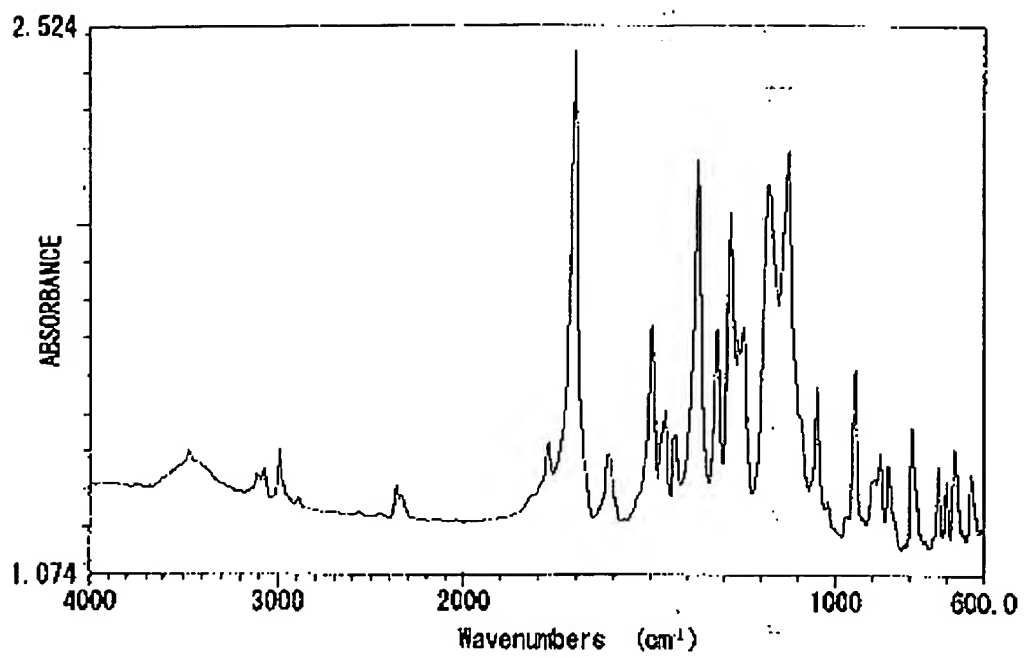
[Drawing 6]



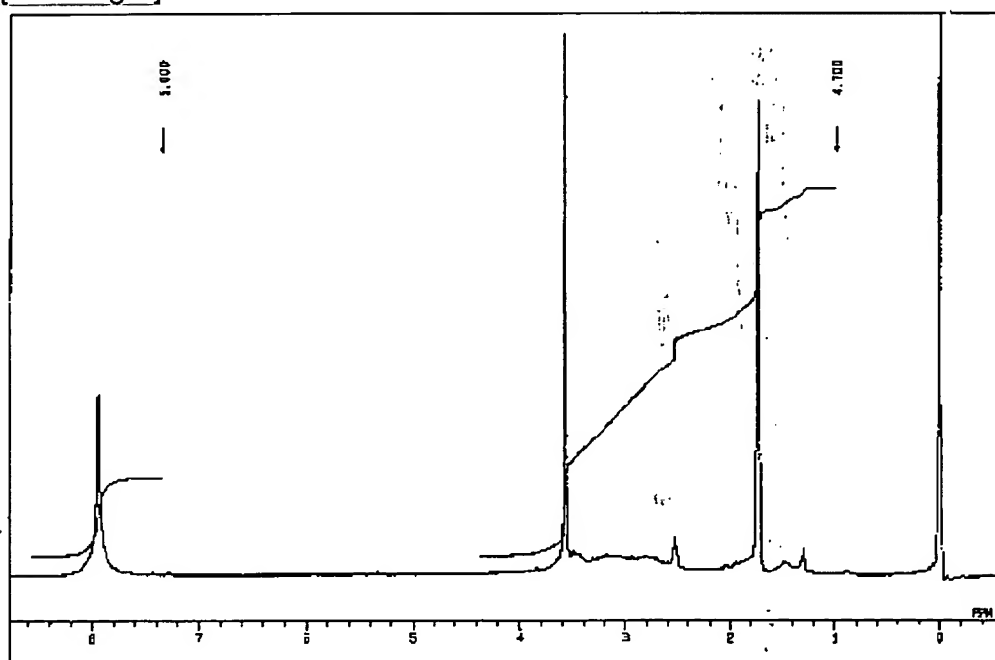
[Drawing 7]



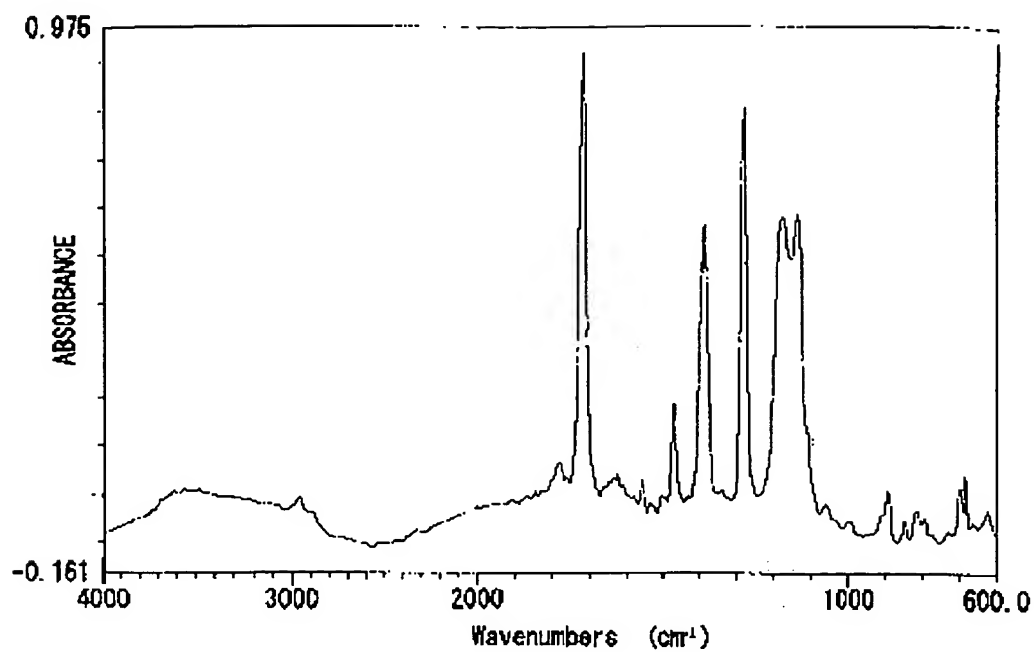
[Drawing 8]



[Drawing 9]



[Drawing 10]



---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to new unsaturation group content alicyclic imide, poly (alicyclic olefin) which is the polymer, etc.

[0002]

[Description of the Prior Art]High integration, multi-functionalization, and highly efficient-ization are following large scale integration circuit (LSI) reflecting progress of ultra-fine processing technology. As a result, circuit resistance and the capacitor capacitance (respectively henceforth "parasitic resistance" and "parasitic capacitance") between wiring increase, and it has become a major factor to which power consumption not only increases, but the signal speed of a device falls. Therefore, the circumference of wiring tends to be covered with the interlayer insulation film of a lower dielectric constant, and you are going to lower parasitic capacitance, and are going to make it accelerate a device. The trial which specifically changes the silicon oxide film used for the conventional interlayer insulation film to an organic layer with a smaller dielectric constant is made. However, an interlayer insulation film is required to have the outstanding heat resistance and mechanical characteristic which can bear post processes, such as a film formation process at the time of mounting board manufacture, chip connection, pin attachment, with a low dielectric. Although fluoro-resins and norbornene system resin, such as polytetrafluoroethylene, are known as typical low dielectric organic materials, heat resistance of the former is insufficient and the mechanical characteristic of the latter is insufficient. On the other hand, although the organic materials which were excellent in heat resistance or a mechanical characteristic are known, specific inductive capacity, such as conventional polyimide, an epoxy resin, and silicone resin, is 3.0 to about 4.0, and cannot be satisfied in the field of a low dielectric. There is a problem that conventional polyimide has the large anisotropy of a dielectric constant, and specific inductive capacity differs in the direction



between wiring and the direction between wiring layers. Although norbornene imide system polymer (Macromol.Chem.Phys.200,338-347-1999) is known, there is no statement about an electrical property (especially dielectric constant) and a mechanical characteristic.

[0003] That is, the actual condition is that the insulating material which has simultaneously heat resistance, a mechanical characteristic, a low dielectric, and the isotropy of a dielectric constant is not yet found out. The clad plate of optical-communications relations, especially an optical waveguide is expected to be a low refractive index and a low double refraction factor.

[0004]

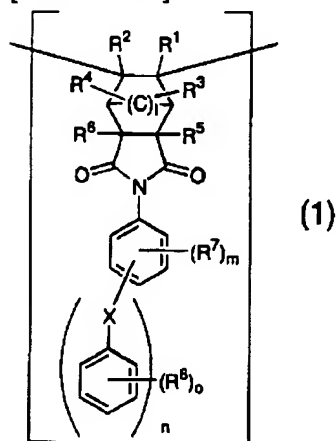
[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention is to provide polymer useful as an insulating material which has simultaneously a low dielectric, heat resistance and low refractivity, the isotropy (low double refraction factor) of a dielectric constant, and a mechanical characteristic.

[0005]

[Means for Solving the Problem] That is, this invention is an insulator layer or an optic using poly (alicyclic olefin), wherein weight average molecular weight including a repeating unit of structure expressed with a general formula (1) is 500-5 million.

[0006]

[Formula 2]



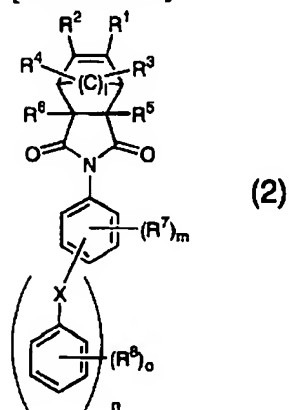
[0007] (In a general formula (1),  $l$  is an integer with which  $1-2m$ ,  $n$ , and  $o$  show the integer of 0-5, and  $m+n \geq 1$  is filled.)  $X$  shows SO direct coupling or O, S,  $CH_2$ , CO, SO, or  $_2$ .  $R^1 - R^4$  show H, F,  $CF_3$ , the alkyl group of the carbon numbers 1-10, or aryl group of the carbon numbers 6-20, may be the same or may differ.  $R^5$  and  $R^6$  show the alkyl group of H or the carbon numbers 1-10, may be the same or may differ.  $R^7$  and  $R^8$  show F,  $CF_3$ ,  $OCF_3$ , the alkyl group of the carbon numbers 1-10, or aryl group of the carbon numbers 6-20, may be the same or may differ.

[0008]

[Embodiment of the Invention]The poly (alicyclic olefin) expressed with the general formula (1) in this invention is obtained by carrying out vinyl addition condensation of the unsaturation group content alicyclic imide compound expressed with a general formula (2) in a polymerization solvent and under a metal catalyst.

[0009]

[Formula 3]

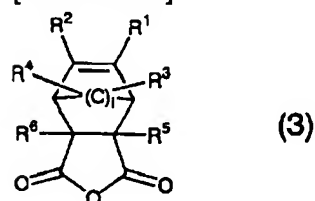


[0010]In a general formula (2), l is an integer with which 1-2m, n, and o show the integer of 0-5, and  $m+n \geq 1$  is filled. X shows SOdirect coupling or O, S,  $\text{CH}_2$ , CO, SO, or  $\text{C}_2$ .  $\text{R}^1 - \text{R}^4$  show H, F,  $\text{CF}_3$ , the alkyl group of the carbon numbers 1-10, or aryl group of the carbon numbers 6-20, may be the same or may differ.  $\text{R}^5$  and  $\text{R}^6$  show the alkyl group of H or the carbon numbers 1-10, may be the same or may differ.  $\text{R}^7$  and  $\text{R}^8$  show F,  $\text{CF}_3$ ,  $\text{OCF}_3$ , the alkyl group of the carbon numbers 1-10, or aryl group of the carbon numbers 6-20, may be the same or may differ.

[0011]An unsaturation group content alicyclic imide compound which is a monomer, It is obtained by reaction temperature of 20 \*\* - 200 \*\* being preferred among an organic solvent, and making an aromatic amine compound expressed with an unsaturation group content alicyclic acid anhydride expressed with a general formula (3), and a general formula (4) react at 50 \*\* - 150 \*\* more preferably for 0.5 to 24 hours.

[0012]

[Formula 4]

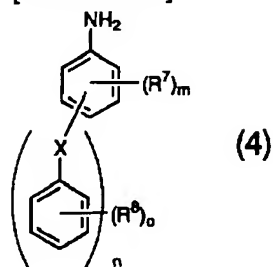


[0013]In a general formula (3), l shows the integer of 1-2.  $\text{R}^1 - \text{R}^4$  show H, F,  $\text{CF}_3$ , the alkyl

group of the carbon numbers 1-10, or aryl group of the carbon numbers 6-20, may be the same or may differ.  $R^5$  and  $R^6$  show the alkyl group of H or the carbon numbers 1-10.

[0014]

[Formula 5]



[0015] In a general formula (4), m, n, and o are integers with which the integer of 0-5 is shown and  $m+n \geq 1$  is filled. X shows direct coupling or O, S,  $CH_2$ , CO, SO, and  $SO_2$ .  $R^7$  and  $R^8$  show F,  $CF_3$ ,  $OCF_3$ , the alkyl group of the carbon numbers 1-10, or aryl group of the carbon numbers 6-20, may be the same or may differ.

[0016] As for at least one of  $R^7$  and the  $R^8$ , it is still more preferred than a point of lower-dielectric-constant-izing that it is  $CF_3$ .

[0017] As a desirable example of a solvent used for this reaction, Aromatic hydrocarbon, such as benzene, toluene, and xylene, acetone, methyl ethyl ketone, Ketone, such as cyclohexanone and heptanone, ethyl acetate, acetic acid-t-butyl, Ester species, such as acetic acid-n-butyl and acetic acid-n-hexyl, 1,2-dichloroethane, Halogenated hydrocarbon, such as chloroform and chlorobenzene, 1, 2-dimethoxyethane, Diethylene glycol dimethyl ether, diethylene-glycol ethylmethyl ether, Diethylene-glycol diethylether, a tetrahydrofuran, 1,3-dioxane, Protionic polar solvents, such as aprotic polar solvents, such as ether, such as 1,4-dioxane, N,N-dimethylformamide, N,N-dimethylacetamide, dimethyl sulfoxide, N-methyl-2-pyrrolidone, and sulfolane, and acetic acid, etc. can be mentioned. These organic solvents are independent, or two or more sorts can be mixed and used for them.

[0018] As an example of an unsaturation group content alicyclic acid anhydride used by this invention, The bicyclo[2,2,1]hept 5-ene- 2, 3-dicarboxylic anhydride, The 2,3-dimethyl- bicyclo [2,2,1]hept 5-ene- 2, 3-dicarboxylic anhydride, The 7-fluoro-bicyclo[2,2,1]hept 5-ene- 2, 3-dicarboxylic anhydride, The 7,7-difluoro-bicyclo[2,2,1]hept 5-ene- 2, 3-dicarboxylic anhydride, The 5,6-difluoro-bicyclo[2,2,1]hept 5-ene- 2, 3-dicarboxylic anhydride, 5,6,7,7, the - tetrafluoro bicyclo[2,2,1]hept 5-ene- 2, 3-dicarboxylic anhydride, The 7-trifluoromethyl bicyclo[2,2,1]hept 5-ene- 2, 3-dicarboxylic anhydride, The 7,7-bis(trifluoromethyl)-bicyclo[2,2,1]hept 5-ene- 2, 3-dicarboxylic anhydride, A 5,6-bis(trifluoromethyl)-bicyclo[2,2,1]hept 5-ene- 2,3-dicarboxylic anhydride, 5,6,7,7, the - tetrakis (trifluoromethyl)-bicyclo[2,2,1]hept 5-ene- 2, 3-dicarboxylic

anhydride, The 7-methyl-bicyclo[2,2,1]hept 5-ene- 2, 3-dicarboxylic anhydride, The 7,7-dimethyl- bicyclo[2,2,1]hept 5-ene- 2, 3-dicarboxylic anhydride, The 5,6-dimethyl- bicyclo[2,2,1]hept 5-ene- 2, 3-dicarboxylic anhydride, The 5,6,7,7-tetramethyl bicyclo[2,2,1]hept 5-ene- 2, 3-dicarboxylic anhydride, The 7-ethyl-bicyclo[2,2,1]hept 5-ene- 2, 3-dicarboxylic anhydride, The 7,7-diethyl- bicyclo[2,2,1]hept 5-ene- 2, 3-dicarboxylic anhydride, The 5,6-diethyl- bicyclo[2,2,1]hept 5-ene- 2, 3-dicarboxylic anhydride, The 5,6,7,7-tetraethyl bicyclo[2,2,1]hept 5-ene- 2, 3-dicarboxylic anhydride, The 7-cyclohexyl-bicyclo[2,2,1]hept 5-ene- 2, 3-dicarboxylic anhydride, A 7,7-dicyclohexyl bicyclo[2,2,1]hept 5-ene- 2,3-dicarboxylic anhydride, the 7-phenyl-bicyclo[2,2,1]hept 5-ene- 2, 3-dicarboxylic anhydride, The 7,7-diphenyl-bicyclo[2,2,1]hept 5-ene- 2, 3-dicarboxylic anhydride, The 7-methyl-7-phenyl-bicyclo[2,2,1]hept 5-ene- 2, 3-dicarboxylic anhydride, The 5,6-difluoro-7,7-diphenyl-bicyclo[2,2,1]hept 5-ene- 2, 3-dicarboxylic anhydride, The 5,6-dimethyl- 7,7-diphenyl-bicyclo[2,2,1]hept 5-ene- 2, 3-dicarboxylic anhydride, The 5,6-bis(trifluoromethyl)-7,7-diphenyl-bicyclo[2,2,1]hept 5-ene- 2, 3-dicarboxylic anhydride, The bicyclo[2,2,2] oct 5-ene- 2, 3-dicarboxylic anhydride, The bicyclo[2,2,2] oct 5-ene- 2, 3-dicarboxylic anhydride, The 7,8-difluoro-bicyclo[2,2,2] oct 5-ene- 2, 3-dicarboxylic anhydride, A 7,7,8,8-tetrafluoro bicyclo[2,2,2] oct 5-ene- 2,3-dicarboxylic anhydride, the 5,6-difluoro-bicyclo[2,2,2] oct 5-ene- 2, 3-dicarboxylic anhydride, The 5,6,7,7,8,8-hexafluoro bicyclo[2,2,2] oct 5-ene- 2, 3-dicarboxylic anhydride, The 7,8-bis(trifluoromethyl)-bicyclo[2,2,2] oct 5-ene- 2, 3-dicarboxylic anhydride, The 7,7,8,8-tetrakis (trifluoromethyl)-bicyclo[2,2,2] oct 5-ene- 2, 3-dicarboxylic anhydride, The 5,6-bis(trifluoromethyl)-bicyclo[2,2,2] oct 5-ene- 2, 3-dicarboxylic anhydride, The 5,6,7,7,8,8-hexakis (trifluoromethyl)-bicyclo[2,2,2] oct 5-ene- 2, 3-dicarboxylic anhydride, The 7,8-dimethyl- bicyclo[2,2,2] oct 5-ene- 2, 3-dicarboxylic anhydride, The 7,7,8,8-tetramethyl bicyclo[2,2,2] oct 5-ene- 2, 3-dicarboxylic anhydride, A 5,6-dimethyl- bicyclo[2,2,2] oct 5-ene- 2,3-dicarboxylic anhydride, the 5,6,7,7,8,8-hexamethyl bicyclo[2,2,2] oct 5-ene- 2, 3-dicarboxylic anhydride, The 7,8-diethyl- bicyclo[2,2,2] oct 5-ene- 2, 3-dicarboxylic anhydride, The 7,7,8,8-tetraethyl bicyclo[2,2,2] oct 5-ene- 2, 3-dicarboxylic anhydride, The 5,6-diethyl-bicyclo[2,2,2] oct 5-ene- 2, 3-dicarboxylic anhydride, The 5,6,7,7,8,8-hexaethyl-bicyclo[2,2,2] oct 5-ene- 2, 3-dicarboxylic anhydride, The 7,8-dicyclohexyl bicyclo[2,2,2] oct 5-ene- 2, 3-dicarboxylic anhydride, The 7,8-diphenyl-bicyclo[2,2,2] oct 5-ene- 2, 3-dicarboxylic anhydride, The 5,6-difluoro-7,8-diphenyl-bicyclo[2,2,2] oct 5-ene- 2, 3-dicarboxylic anhydride, The 5,6-dimethyl- 7,8-diphenyl-bicyclo[2,2,2] oct 5-ene- 2, 3-dicarboxylic anhydride, Although the 5,6-bis(trifluoromethyl)-7,8-diphenyl-bicyclo[2,2,2] oct 5-ene- 2, 3-dicarboxylic anhydride, etc. can be mentioned, it is not limited to this.

[0019]As an unsaturation group content alicyclic acid anhydride to be used, it is more preferred than it is an endo-object that a configuration of an acid anhydride part is an exo-object at a point that the polymerization reaction nature of an unsaturation group content alicyclic imide compound obtained from an unsaturation group content alicyclic acid anhydride is high.

[0020]As an example of an aromatic amine compound used by this invention, 2-trifluoro methylaniline, 3-trifluoro methylaniline, 4-trifluoro methylaniline, 2,3-bis(trifluoromethyl)aniline, 2,4-bis(trifluoromethyl)aniline, 2,5-bis(trifluoromethyl)aniline, 2,6-bis(trifluoromethyl)aniline, 3,4-bis(trifluoromethyl)aniline, 3,5-bis(trifluoromethyl)aniline, 2,4,6-tris(trifluoromethyl) aniline, 2,3,4,5,6-pentakis (trifluoromethyl) aniline, 2-fluoro-3-trifluoroaniline, 2-fluoro-4-trifluoroaniline, 2-fluoro-5-trifluoroaniline, 3-fluoro-4-trifluoroaniline, 3-fluoro-5-trifluoroaniline, 2-methyl-3-trifluoroaniline, 2-methyl-4-trifluoroaniline, 2-methyl-5-trifluoroaniline, 3-methyl-4-trifluoroaniline, 3-methyl-5-trifluoroaniline, 2-phenyl-3-trifluoroaniline, 2-phenyl-4-trifluoroaniline, 2-phenyl-5-trifluoroaniline, 3-phenyl-4-trifluoroaniline, 3-phenyl-5-trifluoroaniline, 2-(3-trifluoro methylphenyl) aniline, 3-(3-trifluoro methylphenyl) aniline, 4-(3-trifluoro methylphenyl) aniline, 2-[3,4-bis(trifluoromethyl)phenyl] aniline, 3-[3,4-bis(trifluoromethyl)phenyl] aniline, 4-[3,4-bis(trifluoromethyl)phenyl] aniline, 2-[2,4-bis(trifluoromethyl)phenoxy] aniline, 3-[2,4-bis(trifluoromethyl)phenoxy] aniline, 4-[2,4-bis(trifluoromethyl)phenoxy] aniline, 2-[3,4-bis(trifluoromethyl)phenoxy] aniline, 3-[3,4-bis(trifluoromethyl)phenoxy] aniline, 4-[3,4-bis(trifluoromethyl)phenoxy] aniline, 2-[3,5-bis(trifluoromethyl)phenoxy] aniline, 3-[3,5-bis(trifluoromethyl)phenoxy] aniline, 4-[3,5-bis(trifluoromethyl)phenoxy] aniline, 2,4-bis[3,5-bis(trifluoromethyl)phenoxy] aniline, 2,3-bis[3,5-bis(trifluoromethyl)phenoxy] aniline, 2,6-bis[3,5-bis(trifluoromethyl)phenoxy] aniline, 3,4-bis[3,5-bis(trifluoromethyl)phenoxy] aniline, 3,5-bis[3,5-bis(trifluoromethyl)phenoxy] aniline, 2,4,6-tris[3,5-bis(trifluoromethyl)phenoxy] aniline, 2-fluoro-4-[3,5-bis(trifluoromethyl)phenoxy] aniline, 3-fluoro-4-[3,5-bis(trifluoromethyl)phenoxy] aniline, 2,5-difluoro-4-[3,5-bis(trifluoromethyl)phenoxy] aniline, 2,6-difluoro-4-[3,5-bis(trifluoromethyl)phenoxy] aniline, 3,5-difluoro-4-[3,5-bis(trifluoromethyl)phenoxy] aniline, 2-trifluoromethyl 4-[3,5-bis(trifluoromethyl)phenoxy] aniline, 3-trifluoromethyl 4-[3,5-bis(trifluoromethyl)phenoxy] aniline, 2,5-bis(trifluoromethyl)-4-[3,5-bis(trifluoromethyl)phenoxy] aniline, 2,6-bis(trifluoromethyl)-4-[3,5-bis(trifluoromethyl)phenoxy] aniline, 3,5-bis(trifluoromethyl)-4-[3,5-bis(trifluoromethyl)phenoxy] aniline, 2-[3,5-bis(trifluoromethyl)benzyl] aniline, 3-[3,5-bis(trifluoromethyl)benzyl] aniline, 4-[3,5-bis(trifluoromethyl)benzyl] aniline, 2,4-bis[3,5-bis(trifluoromethyl)benzyl] aniline, 2,6-bis[3,5-bis(trifluoromethyl)benzyl] aniline, 3,5-bis[3,5-bis(trifluoromethyl)benzyl] aniline, 2,4,6-tris[3,5-bis(trifluoromethyl)benzyl] aniline, 2-fluoro-4-[3,5-bis(trifluoromethyl)benzyl] aniline, 3-fluoro-4-[3,5-bis(trifluoromethyl)benzyl] aniline, 2,5-difluoro-4-[3,5-bis(trifluoromethyl)benzyl] aniline, 2,6-difluoro-4-[3,5-bis(trifluoromethyl)benzyl] aniline, 3,5-difluoro-4-[3,5-bis(trifluoromethyl)benzyl] aniline, 2-trifluoromethyl 4-[3,5-bis(trifluoromethyl)benzyl] aniline, 3-trifluoromethyl 4-[3,5-bis(trifluoromethyl)benzyl] aniline, 2,5-bis(trifluoromethyl)-4-[3,5-bis(trifluoromethyl)benzyl] aniline, 2,6-bis(trifluoromethyl)-4-[3,5-bis(trifluoromethyl)benzyl] aniline, 3,5-bis(trifluoromethyl)-4-[3,5-bis(trifluoromethyl)benzyl] aniline, 2-[3,5-bis(trifluoromethyl)benzoyl] aniline, 3-[3,5-bis(trifluoromethyl)benzoyl] aniline, 4-[3,5-bis(trifluoromethyl)benzoyl] aniline,

2,4-bis[3,5-bis(trifluoromethyl)benzoyl] aniline, 2,6-bis[3,5-bis(trifluoromethyl)benzoyl] aniline, 3,5-bis[3,5-bis(trifluoromethyl)benzoyl] aniline, 2,4,6-tris[3,5-bis(trifluoromethyl)benzoyl] aniline, 2-fluoro-4-[3,5-bis(trifluoromethyl)benzoyl] aniline, 3-fluoro-4-[3,5-bis(trifluoromethyl)benzoyl] aniline, 2,5-difluoro-4-[3,5-bis(trifluoromethyl)benzoyl] aniline, 2,6-difluoro-4-[3,5-bis(trifluoromethyl)benzoyl] aniline, 3,5-difluoro-4-[3,5-bis(trifluoromethyl)benzoyl] aniline, 2-trifluoromethyl 4-[3,5-bis(trifluoromethyl)benzoyl] aniline, 3-trifluoromethyl 4-[3,5-bis(trifluoromethyl)benzoyl] aniline, 2,5-bis(trifluoromethyl)-4-[3,5-bis(trifluoromethyl)benzoyl] aniline, 2,6-bis(trifluoromethyl)-4-[3,5-bis(trifluoromethyl)benzoyl] aniline, 3,5-bis(trifluoromethyl)-4-[3,5-bis(trifluoromethyl)benzoyl] aniline, 2-[3,5-bis(trifluoromethyl)phenylthio] aniline, 3-[3,5-bis(trifluoromethyl)phenylthio] aniline, 4-[3,5-bis(trifluoromethyl)phenylthio] aniline, 2,4-bis[3,5-bis(trifluoromethyl)phenylthio] aniline, 2,6-bis[3,5-bis(trifluoromethyl)phenylthio] aniline, 3,5-bis[3,5-bis(trifluoromethyl)phenylthio] aniline, 2,4,6-tris[3,5-bis(trifluoromethyl)phenylthio] aniline, 2-fluoro-4-[3,5-bis(trifluoromethyl)phenylthio] aniline, 3-fluoro-4-[3,5-bis(trifluoromethyl)phenylthio] aniline, 2,5-difluoro-4-[3,5-bis(trifluoromethyl)phenylthio] aniline, 2,6-difluoro-4-[3,5-bis(trifluoromethyl)phenylthio] aniline, 3,5-difluoro-4-[3,5-bis(trifluoromethyl)phenylthio] aniline, 2-trifluoromethyl 4-[3,5-bis(trifluoromethyl)phenylthio] aniline, 3-trifluoromethyl 4-[3,5-bis(trifluoromethyl)phenylthio] aniline, 2,5-bis(trifluoromethyl)-4-[3,5-bis(trifluoromethyl)phenylthio] aniline, 2,6-bis(trifluoromethyl)-4-[3,5-bis(trifluoromethyl)phenylthio] aniline, 3,5-bis(trifluoromethyl)-4-[3,5-bis(trifluoromethyl)phenylthio] aniline, 2-[3,5-bis(trifluoromethyl)phenylsulfinyl] aniline, 3-[3,5-bis(trifluoromethyl)phenylsulfinyl] aniline, 4-[3,5-bis(trifluoromethyl)phenylsulfinyl] aniline, 2,4-bis[3,5-bis(trifluoromethyl)phenylsulfinyl] aniline, 2,6-bis[3,5-bis(trifluoromethyl)phenylsulfinyl] aniline, 3,5-bis[3,5-bis(trifluoromethyl)phenylsulfinyl] aniline, 2,4,6-tris[3,5-bis(trifluoromethyl)phenylsulfinyl] aniline, 2-fluoro-4-[3,5-bis(trifluoromethyl)phenylsulfinyl] aniline, 3-fluoro-4-[3,5-bis(trifluoromethyl)phenylsulfinyl] aniline, 2,5-difluoro-4-[3,5-bis(trifluoromethyl)phenylsulfinyl] aniline, 2,6-difluoro-4-[3,5-bis(trifluoromethyl)phenylsulfinyl] aniline, 3,5-difluoro-4-[3,5-bis(trifluoromethyl)phenylsulfinyl] aniline, 2-trifluoromethyl 4-[3,5-bis(trifluoromethyl)phenylsulfinyl] aniline, 3-trifluoromethyl 4-[3,5-bis(trifluoromethyl)phenylsulfinyl] aniline, 2,5-bis(trifluoromethyl)-4-[3,5-bis(trifluoromethyl)phenylsulfinyl] aniline, 2,6-bis(trifluoromethyl)-4-[3,5-bis(trifluoromethyl)phenylsulfinyl] aniline, 3,5-bis(trifluoromethyl)-4-[3,5-bis(trifluoromethyl)phenylsulfinyl] aniline, 2-[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl sulfonyl] aniline, 3-[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl sulfonyl] aniline, 4-[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl sulfonyl] aniline, 2,4-bis[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl sulfonyl] aniline, 2,6-bis[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl sulfonyl] aniline, 3,5-bis[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl sulfonyl] aniline, 2,4,6-tris[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl sulfonyl] aniline, 2-fluoro-4-[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl sulfonyl] aniline, 3-fluoro-4-[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl sulfonyl] aniline, 2,5-difluoro-4-[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl sulfonyl] aniline, 2,6-difluoro-4-[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl sulfonyl] aniline, 3,5-difluoro-4-[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl sulfonyl]

aniline, 2-trifluoromethyl 4-[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl sulfonyl] aniline, 3-trifluoromethyl 4-[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl sulfonyl] aniline, 2,5-bis(trifluoromethyl)-4-[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl sulfonyl] aniline, 2,6-bis(trifluoromethyl)-4-[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl sulfonyl] aniline, Although 3,5-bis(trifluoromethyl)-4-[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl sulfonyl] aniline etc. can be mentioned, it is not limited to this.

[0021] Said vinyl addition condensation reaction of unsaturation group content alicyclic imide is performed using a metal catalyst. 0-250 °C of reaction temperature is preferred, and it is 20 °C - 150 °C more preferably. Reaction pressure in particular is not limited but can usually be carried out by ordinary pressure. Reaction time is 0.5 to 120 hours preferably, and is 0.5 to 48 hours more preferably.

[0022] As a desirable example of a polymerization solvent, aromatic hydrocarbon, such as benzene, toluene, and xylene. Ketone, such as acetone, methyl ethyl ketone, cyclohexanone, and heptanone. Ester species, such as ethyl acetate, acetic acid-t-butyl, acetic acid-n-butyl, and acetic acid-n-hexyl, Halogenated hydrocarbon, such as 1,2-dichloroethane, chloroform, and chlorobenzene. 1, 2-dimethoxyethane, diethylene glycol dimethyl ether, Diethylene-glycol ethylmethyl ether, diethylene-glycol diethylether, Aprotic polar solvents, such as ether, such as a tetrahydrofuran, 1,3-dioxane, and 1,4-dioxane, N,N-dimethylformamide, N,N-dimethylacetamide, dimethyl sulfoxide, N-methyl-2-pyrrolidone, and sulfolane, etc. can be mentioned. These polymerization solvents are independent, or two or more sorts can be mixed and used for them.

[0023] A metal catalyst preferably used by this invention is the 4th group or the 10th group transition metal catalyst, and usually as the example,  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  / methyl alumino KINOSAN (MAO),  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  / methylisobutyl aluminoxane,  $\text{PdCl}_2$ /MAO, nickel(acac)<sub>2</sub>/MAO, nickel(acac)<sub>2</sub>/EtAlCl<sub>2</sub>, nickel(acac)<sub>2</sub> and 2H<sub>2</sub>O/EtAlCl<sub>2</sub>, nickel(acac)<sub>2</sub>/TiCl<sub>4</sub>, nickel(acac)<sub>2</sub>/BF<sub>3</sub> and Et<sub>2</sub>O, NiCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/AlCl<sub>3</sub>, Pd(acac)<sub>2</sub>/EtAlCl<sub>2</sub>, PdCl<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN)<sub>2</sub>/EtAlCl<sub>2</sub>, PdCl<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN)<sub>2</sub>/TiCl<sub>4</sub>, a catalyst system which PdCl<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN)<sub>2</sub>/BF<sub>3</sub> and Et<sub>2</sub>O combined, An allyl Pd ion complex expressed with [(eta<sup>3</sup>-allyl) PdX] (X=BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>, AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>), Although half titanocene which has an ether group in a cyclopentadienyl group of CpTiCl<sub>3</sub> and CpTiCl<sub>3</sub>, half titanocene which has an ester group in a cyclopentadienyl group of CpTiCl<sub>3</sub>, etc. can be mentioned, it is not limited to this. 0.01-10-mol% of concentration of a catalyst is desirable to reaction raw materials, and is 0.1-5-mol % more preferably. As for a polymerization reaction, it is preferred to carry out under inactive gas in order to suppress inactivation of a catalyst.

[0024] Copolymerization of the unsaturation group content alicyclic imide of this invention may be carried out to other unsaturation group content compounds. Poly (alicyclic olefin) which

contains a repeating unit expressed with said general formula (1) by the above polymerization reactions can be obtained.

[0025]As for weight average molecular weight of a poly (alicyclic olefin) constituent of this invention, 500-5 million are preferred, and it is 1000-1 million more preferably. As for a poly (alicyclic olefin) dielectric constant (1 kHz) of this invention, it is preferred that it is 2.7 or less and further 2.5 or less, and, as for any refractive index of parallel and a perpendicular direction, it is [ 1.56 or less ] preferred about a refractive index that it is 1.51 or less preferably from a point of a low dielectric needed. As for a double refraction factor, it is still more preferred that it is 0.01 or less. From a heat-resistant point needed on a process, as for 1% weight loss temperature (Td1), not less than 350 \*\* is preferred, and it is not less than 400 \*\* more preferably. Not less than 250 \*\* of glass transition temperature (Tg) is preferred, and it is not less than 300 \*\* more preferably.

[0026]By adding the (b) particle, the viscosity of improvement in a mechanical characteristic, lower-dielectric-constant-izing, and also a constituent solution can be improved to a compound expressed with the (a) general formula (1) in this invention, and spreading nature can be improved to it.

[0027]As a particle which is an ingredient, (b) A silica particle, titania particles, a zirconia particle, Inorganic acid-ized particles and distributed gels of those, such as Seria particles, or fullerene particles, A carbon nanotube, polytetrafluoroethylene and polytetrafluoroethylene propylene copolymers, such distributed gels, etc. can be mentioned, and an improvement of the above-mentioned characteristic can be aimed at by containing at least one of the particles of these. As for a particle, it is preferred to carry out 1-100 weight-section addition to compound (a) ingredient 100 weight section, and it is 5 - 50 weight section more preferably.

[0028]As a solvent used for a poly (alicyclic olefin) constituent which comprises a compound expressed with this (a) general formula (1), and the (b) particle, Aromatic hydrocarbon, such as benzene, toluene, and xylene, acetone, methyl ethyl ketone, Ketone, such as cyclohexanone and heptanone, ethyl acetate, acetic acid-t-butyl, Ester species, such as acetic acid-n-butyl and acetic acid-n-hexyl, 1,2-dichloroethane, Halogenated hydrocarbon, such as chloroform and chlorobenzene, 1, 2-dimethoxyethane, Diethylene glycol dimethyl ether, diethylene-glycol ethylmethyl ether, Diethylene-glycol diethylether, a tetrahydrofuran, 1,3-dioxane, Ether, such as 1,4-dioxane, N.N-dimethylformamide, Aprotic polar solvents, such as N,N-dimethylacetamide, dimethyl sulfoxide, N-methyl-2-pyrrolidone, and sulfolane, or these mixed things, and other things that poly (alicyclic olefin) of this invention dissolves can be used preferably.

[0029]A surface-active agent may be mixed in order to raise the wettability of poly (alicyclic olefin) of this invention, and a substrate if needed.

[0030]A silane coupling agent, a titanium chelate agent, and an aluminum chelating agent can



be added to a poly (alicyclic olefin) varnish, or a substrate can also be pretreated in order to improve an adhesive property with a ground.

[0031]Therefore, poly (alicyclic olefin) of this invention can be used very good as optics, such as a printed circuit board, an interlayer insulation film for LSI, and a clad plate of an optical waveguide, and also it is useful as a general insulating material.

[0032]

[Example]In order to explain this invention to details more below, an example and a comparative example are given and explained, but this invention is not limited by these examples.

(Measuring method of the characteristic)

Weight average molecular weight (Mw) was measured by polystyrene conversion using the measurement gel permeation chromatography (GPC) (Model510 (made by Waters)) of weight average molecular weight.

[0033]The crack was attached to the film on the measurement silicon wafer of thickness which produced the film, the depth of the crack was measured using sensing pin meter surfboard COM 1500A (made by Tokyo Seimitsu Co., Ltd.), and the depth was made into membranous thickness.

[0034]The electric capacity at 1 kHz of the measurement poly (alicyclic olefin) film of specific inductive capacity was measured using LCR meter 4284A Yokogawa and by Hewlett Packard Co., and it asked for specific inductive capacity (epsilon) with the following formula.  $\epsilon = C \cdot d / \epsilon^0$  and S (however, as for electric capacity (F) and d, the dielectric constant in a vacuum and S of sample film thickness (m) and  $\epsilon^0$  are [C] upper electrode area (m<sup>2</sup>)).

[0035]The wavelength (633 nm) of the helium-Ne laser of measurement prism coupler ModelPC2010 (made by Metricon) of a refractive index is used, It measured at 20 \*\* by the prism coupler method, and asked for the double refraction factor which are a parallel refractive index (TE), vertical refractive indices (TM), and those differences from the film surface.

Measuring infrared-absorption-spectrum (IR) measurement unsaturation group content alicyclic imide by the KBr method, poly (alicyclic olefin) measured as it was what produced the film on the silicon wafer. The measuring device used the Fourier transform infrared branch school photometer "FT-720" (made by Horiba, Ltd.).

[0036]It dissolved in measurement solvent CDCl<sub>3</sub> [ of a nuclear magnetic resonance spectrum (<sup>1</sup>H-NMR) ], or THF-d<sub>8</sub>, and measured at 270 MHz. The measuring device used the superconductivity FTNMR "EX-270" (product made from JEOL Datum).

[0037]By measurement differential scanning calorimeter DSC-50 (made by Shimadzu Corp.) of glass transition temperature (Tg), it measured by a part for heating-rate/of 20 \*\* among a nitrogen atmosphere.

[0038]Using measurement apparatus-for-thermogravimetry TGA-50 (made by Shimadzu Corp.) of 1% weight loss temperature (Td1), it heated by a part for heating-rate/of 10 \*\* among nitrogen, and the temperature which showed weight loss 1% was measured.

[0039]The polymer solution which added the measurement particle of dispersion stability was neglected in the 23 \*\* room, and it was investigated whether layer separation, gelling, etc. would take place visually. Layer separation and the thing to which gelling does not take place were made good [ dispersion stability ] among one week.

[0040]The polymer membrane which added the particle was produced and heat-treated on the silicon wafer of 4 inches of scratch-proof sex test. The field which stuck the polymer membrane of this wafer was turned up, and the undersurface was stuck on 15 cm x 15 cm, and a 2-mm-thick aluminum board by the \*\* agent of the epoxy system. Next, the polishing pad made from Rodale Press (IC-1000) was attached to the sanding machine by Hitachi, Ltd. (SV12SE), 5 ml of slurries by Cabot Corp. (SS-25) were dropped on the wafer like the point, and the polishing pad to which 5 kg of load was applied performed grinding treatment for 30 seconds. Then, the existence of the crack of the polymer membrane on a wafer was observed with the metallurgical microscope by NIKON CORP.

[0041]The reference example 1. The synthetic endo-bicyclo[2,2,1]hept 5-ene- 2 of the manufacture exo-bicyclo[2,2,1]hept 5-ene- 2,3-dicarboxylic anhydride (exo-NAJIKKU acid anhydride) of an exo-NAJIKKU acid anhydride, 3-dicarboxylic anhydride. (endo-NAJIKKU acid anhydride) Under nitrogen, at 200 \*\*, 100 g (0.61 mol) was stirred for 6 hours, and thermal isomerization was carried out. After cooling the reactant to 120 \*\* and adding 100 ml of toluene, when it cooled to the room temperature, the light yellow crystal deposited. The water-white needle crystal was obtained by recrystallizing this crystal with toluene. By filtration, the crystal was separated, it dried under decompression and 32.83g of the target compounds were obtained. It identified being an object compound from <sup>1</sup>H-NMR (drawing 1) and IR (drawing 2).

[0042]melting point: -- 143-144 \*\* infrared-absorption spectrum: -- 1860-1778-cm<sup>-1</sup> (above C=O) and 1218 or 913-cm<sup>-1</sup> (above C-O)

<sup>1</sup>H-NMR:(CDCl<sub>3</sub>, ppm):6.34 (s, 2H, CH=CH), 3.45 (s, 2H, CH), 3.01 (s, 2H, CH), 1.56 (d-d, 2H, CH<sub>2</sub>)

It dissolved heating 2 g (0.011 mol) of manufacture palladium(II) chlorides of reference example 2 palladium complex to 5 ml of chloride (36%), and 150 ml of after-cooling ethanol was added. After filtering this reaction mixture, when 2.31 g (0.025 mol) of 2 and 5-norbornadiene was added to filtrate, the yellow solid deposited. Filtration separated the solid, it dried under decompression, and 3.07 g of bicyclo[2, 2, 1]heptadiene palladiumchloride was obtained.

[0043]35 ml of methanol is added to 2.62 g (0.0097 mol) of this bicyclo[2, 2, 1]heptadiene

palladiumchloride, and 0.88 g (0.0083 mol) of sodium carbonate, and it agitated for 2 hours and was made to react at a room temperature under nitrogen. When filtration separated reaction mixture and it dried under decompression, the bicyclo[2, 2, 1]heptadiene palladiumchloride dimer 2.57g was obtained as light yellow powder.

[0044]After dissolving this bicyclo[2, 2, 1]heptadiene palladiumchloride dimer in chlorobenzene, the silver tetrafluoroborate of 1.6 equivalent weight was added, it agitated at the room temperature for 15 minutes, and the solution of the palladium complex made into the purpose was obtained. This solution was used as a polymerization catalyst of unsaturation group content alicyclic imide.

[0045]The reference example 3. The manufacture N-{3,5-screw of NAJIIMIDO A. (Trifluoromethyl) The synthetic exo-bicyclo[2,2,1]hept 5-ene- 2,3-dicarboxylic anhydride 6.85g (0.04 mol) of phenyl} bicyclo[2,2,1]hept 5-ene- 2,3-dicarboxyimide was dissolved in 34 ml (20 w/v) of glacial acetic acid. 10.19 g (0.04 mol) of 3,5-bis(trifluoromethyl)aniline is dropped at this solution, and it stirred for 8 hours and was made to react at 120 \*\* under nitrogen. After cooling reaction mixture, when flowed into 600 ml of water, the light yellow crystal deposited. The water-white needle crystal was obtained by recrystallizing this crystal with ethyl acetate. By filtration, the crystal was separated, it dried under decompression and 11.62g of the target compounds were obtained. It identified being an object compound from  $^1\text{H-NMR}$  (drawing 3) and IR (drawing 4).

[0046]melting point: -- 128-129 \*\* infrared-absorption-spectrum: -- 3116-3074, 2962 or 2892- $\text{cm}^{-1}$  (above CH), and 1709- $\text{cm}^{-1}$  (above C=O (imide))

$^1\text{H-NMR}$ :( $\text{CDCl}_3$ , ppm):7.89 (s, 1H, Ar-H), 7.85 (s, 2H, Ar-H), 6.38 (t, 2H, CH=CH), 3.44 (s, 2H, CH), 2.91 (s, 2H, CH), 1.57 (d-d, 2H,  $\text{CH}_2$ ).

[0047]Reference example 4 the synthetic exo-bicyclo[2,2,1]hept 5-ene- 2 of manufacture N-(4-trifluoro methylphenyl) bicyclo[2,2,1]hept 5-ene- 2,3-dicarboxyimide of NAJIIMIDO B, and the 3-dicarboxylic anhydride 9.26g (0.06 mol). It dissolved in 46 ml (20 w/v) of glacial acetic acid. 10 g (0.06 mol) of 4-trifluoro methylaniline is dropped at this solution, and it stirred for 8 hours and was made to react at 120 \*\* under nitrogen. After cooling reaction mixture, when flowed into 600 ml of water, the light yellow crystal deposited. The water-white needle crystal was obtained by recrystallizing this crystal with ethyl acetate. By filtration, the crystal was separated, it dried under decompression and 13.12g of the target compounds were obtained. It identified being an object compound from  $^1\text{H-NMR}$  (drawing 5) and IR (drawing 6).

[0048]melting point: -- 202-204 \*\* infrared-absorption-spectrum: -- 3112-3081, 2989 or 2888- $\text{cm}^{-1}$  (above CH), and 1708- $\text{cm}^{-1}$  (above C=O (imide))

$^1\text{H-NMR}$ :( $\text{CDCl}_3$ , ppm):7.59 (d-d, 4H, Ar-H), 6.37 (t, 2H, CH=CH), 3.43 (s, 2H, CH), 2.89 (s,

2H, CH), 1.56 (d-d, 2H, CH<sub>2</sub>).

[0049]The reference example 5. The synthetic exo-bicyclo[2,2,1]hept 5-ene- 2 of manufacture N-[3-trifluoromethyl 4-{3,5-bis(trifluoromethyl)phenoxy}] bicyclo[2,2,1]hept 5-ene- 2,3-dicarboxyimide of NAJIIMIDO C, The 3-dicarboxylic anhydride 5.75g (0.04 mol) was dissolved in 29 ml (20 w/v) of glacial acetic acid. 15 g (0.04 mol) of 3-trifluoromethyl 4-{3,5-bis(trifluoromethyl)phenoxy} aniline is dropped at this solution, and it stirred for 8 hours and was made to react at 120 °C under nitrogen. After cooling reaction mixture, when flowed into 600 ml of water, the light yellow crystal deposited. The water-white needle crystal was obtained by recrystallizing this crystal with ethyl acetate. By filtration, the crystal was separated, it dried under decompression and 13.61g of the target compounds were obtained. It identified being an object compound from <sup>1</sup>H-NMR (drawing 7) and IR (drawing 8).

[0050]melting point: -- 176-178 °C \*\* infrared-absorption-spectrum: -- 3108-3074, 2993 or 2889-cm<sup>-1</sup> (above CH), and 1705-cm<sup>-1</sup> (above C=O (imide))

<sup>1</sup>H-NMR:(CDCl<sub>3</sub>, ppm):7.07-7.73 (m, 6H, Ar-H), 6.38 (t, 2H, CH=CH), 3.44 (s, 2H, CH), 2.91 (s, 2H, CH), 1.57 (d-d, 2H, CH<sub>2</sub>).

[0051]Reference example 6 the synthetic exo-bicyclo[2.2.1]hept 5-ene- 2 of synthetic N-(3,5-dimethylphenyl) bicyclo[2.2.1]hept 5-ene- 2,3-dicarboxyimide of NAJIIMIDO D, and the 3-dicarboxylic anhydride 5.75g (0.04 mol). It dissolved in 29 ml (20 w/v) of glacial acetic acid. 4.84 g (0.04 mol) of 3,5-dimethylaniline is dropped at this solution, and it stirred for 8 hours and was made to react at 120 °C under nitrogen. After cooling reaction mixture, when flowed into 600 ml of water, the light yellow crystal deposited. The water-white needle crystal was obtained by recrystallizing this crystal with ethyl acetate. By filtration, the crystal was separated, it dried under decompression and 9g of the target compounds were obtained. It identified being an object compound from <sup>1</sup>H-NMR and IR.

[0052]melting point: -- 158-160 °C \*\* infrared-absorption-spectrum: -- 3079-2987, 2917 or 2875-cm<sup>-1</sup> (above CH), and 1774-1702-cm<sup>-1</sup> (above C=O (imide))

<sup>1</sup>H-NMR:(CDCl<sub>3</sub>, ppm):6.99 (s, 1H, Ar-H), 6.83 (s, 2H, Ar-H), 6.34 (s, 2H, CH=CH), 3.40 (s, 2H, CH), 2.84 (s, 2H, CH), 2.33 (s, 6H, Ar-CH<sub>3</sub>), 1.58 (d-d, 2H, CH<sub>2</sub>).

[0053]Example 1 NAJIIMIDO A3.64g (0.0097 mol) obtained by the reference example 3 was added to 40.5 ml of chlorobenzene solutions of the palladium complex obtained by the reference example 2, and it was made to react to them at a room temperature under synthetic nitrogen of the polymer A for 36 hours. After it filtered this reaction mixture and NMP, water, and methanol washed the solid, it dried under decompression and the polymer A was obtained. The yield was 1.61g. Weight average molecular weight (Mw) was 39000. The <sup>1</sup>H-

NMR spectrum (THF-d8, ppm) of this polymer A is shown in drawing 9, and an infrared absorption spectrum is shown in drawing 10.

[0054]The above-mentioned polymer A1g was dissolved in 3 g of 2-heptanone. This solution was filtered using the filter made of tetrafluoroethylene resin by Sumitomo Electric Industries, Ltd. (pore size 2micrometer). Next, carry out spin coating of this solution on [ of 6x6 cm ] an Al substrate and a silicon wafer, and subsequently, The transparent film was obtained by carrying out predrying at 80 \*\* for 3 minutes using a hot plate (product SKW[ made from Great Japan Screen ]-636), and drying at 250 \*\* at 140 \*\* for 1 hour for 0.5 hour using oven (Koyo Lindberg inert oven) further. Then, on this polymer membrane formed on the Al substrate, the mask was carried out, vacuum deposition of the aluminum was carried out, the upper electrode was formed, and it was considered as the specific-inductive-capacity (epsilon) test portion. As a result of measuring the dielectric constant of the sample, it was epsilon= 2.36 and was a low value.

[0055]Next, the refractive index was measured using the polymer membrane formed on glass. As a result, TE=1.4846, TM=1.4812, and the double refraction factor of a refractive index are 0.0034.

It became a value with small refractive index and double refraction factor.

[0056]Glass transition temperature was not detected to 400 \*\*, but 1% weight loss temperature was 420 \*\*. The viscosity stability of this polymer solution was good. The crack was observed in the scratch-proof sex test of polymer membrane.

[0057]Example 2 NAJIIMIDO B6g (0.0195 mol) obtained by the reference example 4 was added to 81 ml of chlorobenzene solutions of the palladium complex obtained by the reference example 2, and it was made to react to them at a room temperature under synthetic nitrogen of the polymer B for 36 hours. After it filtered this reaction mixture and NMP, water, and methanol washed the solid, it dried under decompression and the solid of the polymer B was obtained. The yield was 4.66g. Weight average molecular weight (Mw) was 19000.

[0058]Infrared absorption spectrum: 3116-3074, 2958 or 2896-cm<sup>-1</sup> (above CH), 1712-cm<sup>-1</sup> (above C=O (imide))

<sup>1</sup>H-NMR:(THF-d8, ppm):7.65-7.95 (m, 4H, Ar-H), 1.35-4.00 (m, 8H, norbornene H).

[0059]The test portion was created like Example 1 except having changed into AB1 g of the above-mentioned polymer. As a result of measuring the specific inductive capacity of the sample, TE=1.5021, TM=1.4985, and the double refraction factor of epsilon= 2.50 and a refractive index were 0.0036. Glass transition temperature was not detected to 400 \*\*, but 1% weight loss temperature was 1= 443 \*\* of Td(s). The viscosity stability of this polymer solution was good. The crack was observed in the scratch-proof sex test of polymer membrane.

[0060]Example 3 NAJIIMIDO C6g (0.0112 mol) obtained by the reference example 5 was

added to 47 ml of chlorobenzene solutions of the palladium complex obtained by the reference example 2, and it was made to react to them at a room temperature under synthetic nitrogen of the polymer C for 36 hours. 300 ml of methanol was filled with this reaction mixture, after filtering the sludge and dissociating, it dried under decompression and the polymer C was obtained. The yield was 4.03g. Weight average molecular weight (Mw) was 22000.

[0061]Infrared absorption spectrum: 3108-3081, 2962 or 2897- $\text{cm}^{-1}$  (above CH), 1716- $\text{cm}^{-1}$  (above C=O (imide))

$^1\text{H-NMR}$ :(THF- $\text{d}_8$ , ppm):6.80-7.95 (m, 6H, Ar-H), 1.25-4.40 (m, 8H, norbornene H).

[0062]The test portion was created like Example 1 except having changed the polymer A of Example 1 into the above-mentioned polymer C1g. As a result of measuring the specific inductive capacity of the sample,  $\text{TE}=1.5099$ ,  $\text{TM}=1.5065$ , and the double refraction factor of  $\epsilon=2.32$  and a refractive index were 0.0034. Glass transition temperature was not detected to 400 \*\*, but 1% weight loss temperature was 1= 413 \*\* of Td(s). The viscosity stability of this polymer solution was good. The crack was observed in the scratch-proof sex test of polymer membrane.

[0063]Example 4 NAJIIMIDO D6g (0.049 mol) obtained by the reference example 6 was added to 47 ml of chlorobenzene solutions of the palladium complex obtained by the reference example 2, and it was made to react to them at a room temperature under synthetic nitrogen of the polymer D for 36 hours. 300 ml of methanol was filled with this reaction mixture, after filtering the sludge and dissociating, it dried under decompression and the polymer D was obtained. The yield was 3.03g. Weight average molecular weight (Mw) was 55000.

[0064]Infrared absorption spectrum: 3008-2956, 2921 or 2890- $\text{cm}^{-1}$  (above CH), 1774 or 1704- $\text{cm}^{-1}$  (above C=O (imide))

$^1\text{H-NMR}$ :(THF- $\text{d}_8$ , ppm):6.86 (br.s, 3H, Ar-H), 2.16 (br.s, 6H, Ar- $\text{CH}_3$ ), 1.00-4.40 (m, 8H, norbornene H).

[0065]The test portion was created like Example 1 except having changed the polymer A of Example 1 into the above-mentioned polymer D1g. As a result of measuring the specific inductive capacity of the sample,  $\text{TE}=1.5646$ ,  $\text{TM}=1.5607$ , and the double refraction factor of  $\epsilon=2.65$  and a refractive index were 0.0039. Glass transition temperature was not detected to 400 \*\*, but 1% weight loss temperature was 1= 430 \*\* of Td(s). The viscosity stability of this polymer solution was good. The crack was observed in the scratch-proof sex test of polymer membrane.

[0066]The polymer A1g of example 5 Example 1 was dissolved in 3 g of 2-heptanone. 0.2 g of polytetrafluoroethylene polypropylene copolymer water dispersed sol ("poly chlorofluocarbon FEPby Daikin Industries, LTD.") is added to this solution (addition 20 weight section of the particle to polymer 100 weight section), It agitated at 30 \*\* for 2 hours, and evaluated using the

polymer solution filtered using the filter made of tetrafluoroethylene resin by Sumitomo Electric Industries, Ltd. (pore size 2micrometer).

[0067]The transparent film was obtained like Example 1 using this polymer solution, and the specific-inductive-capacity (epsilon) test portion was obtained. As a result of measuring the dielectric constant of the sample, it was  $\epsilon=2.21$ , and glass transition temperature was not detected to 400 \*\*, but 1% weight loss temperature was 420 \*\*. The dispersion stability of this polymer solution was good. At the scratch-proof sex test of polymer membrane, the crack was not satisfactorily observed after the examination.

[0068]As example 6 particle, instead of [ of polytetrafluoroethylene polypropylene copolymer water dispersed sol ] -- silica -- it carried out like Example 5 except having used 0.2 g (addition 20 weight section of the particle to polymer 100 weight section) of NMP dispersion liquid (Catalyst Chemical Industry "Oscal"NP-45) of sol.

[0069]As a result of measuring a dielectric constant, it was  $\epsilon=2.32$ , and glass transition temperature was not detected to 400 \*\*, but 1% weight loss temperature was 450 \*\*. The dispersion stability of this polymer solution was good. At the scratch-proof sex test of polymer membrane, the crack was not satisfactorily observed after the examination.

[0070]As example 7 particle, Except having used 0.2g (addition 20 weight section of the particle to polymer 100 weight section) of zirconia particle sol (Toray Industries, Inc. make "TORESERAMU" thing which distributed 2.7 g in NMP3.3g) instead of polytetrafluoroethylene polypropylene copolymer water dispersed sol, It carried out like Example 5.

[0071]As a result of measuring a dielectric constant, it was  $\epsilon=2.34$ , and glass transition temperature was not detected to 400 \*\*, but 1% weight loss temperature was 445 \*\*. The dispersion stability of this polymer solution was good. At the scratch-proof sex test of polymer membrane, the crack was not satisfactorily observed after the examination.

[0072]As example 8 particle, They are 0.2g (to polymer 100 weight section.) of water dispersions (Daikin Industries, LTD. make" poly chlorofluocarbon TEF dispersion") of the particles of polytetrafluoroethylene resin instead of polytetrafluoroethylene polypropylene copolymer water dispersed sol. It carried out like Example 5 except having used addition 20 weight section of the receiving particle.

[0073]As a result of measuring a dielectric constant, it was  $\epsilon=2.15$ , and glass transition temperature was not detected to 400 \*\*, but 1% weight loss temperature was 430 \*\*. The dispersion stability of this polymer solution was good. At the scratch-proof sex test of polymer membrane, the crack was not satisfactorily observed after the examination.

[0074]As example 9 particle, Instead of polytetrafluoroethylene polypropylene copolymer water dispersed sol, 0.2g of water dispersions (Daikin Industries, LTD. make" neo chlorofluocarbon FEP dispersion") of polytetrafluoroethylene hexafluoropropane copolymer particles. It carried out like Example 5 except having used (addition 20 weight section of the particle to polymer

100 weight section).

[0075]As a result of measuring a dielectric constant, it was  $\epsilon = 2.24$ , and glass transition temperature was not detected to 400 \*\*, but 1% weight loss temperature was 430 \*\*.

[0076]The dispersion stability of this polymer solution was good. At the scratch-proof sex test of polymer membrane, the crack was not satisfactorily observed after the examination.

[0077]Comparative example 1 The manufacture exo-bicyclo[2,2,1]hept 5-ene- 2,3-dicarboxylic anhydride 6.85g (0.04 mol) of the polymer E was dissolved in 34 ml (20 w/v) of glacial acetic acid. 3.73 g (0.04 mol) of aniline is dropped at this solution, and it stirred for 8 hours and was made to react at 120 \*\* under nitrogen. After cooling reaction mixture, when flowed into 600 ml of water, the light yellow crystal deposited. The water-white needle crystal was obtained by recrystallizing this crystal with ethyl acetate. By filtration, the crystal was separated, it dried under decompression and NAJIIMIDO E7.62g was obtained.

[0078]Next, said NAJIIMIDO E2.39g (0.01 mol) was added to 41.6 ml of chlorobenzene solutions of the palladium complex obtained by the reference example 2, and it was made to react to them at a room temperature under nitrogen for 36 hours. After it filtered this reaction mixture and NMP, water, and methanol washed the solid, it dried under decompression and the polymer D was obtained. The yield was 1.24g. Weight average molecular weight (Mw) was 32000.

[0079]The test portion was created like Example 1 except having changed the polymer A of Example 1 into the above-mentioned polymer E1g. As a result of measuring the specific inductive capacity of the sample,  $TE = 1.5783$ ,  $TM = 1.5742$ , and the double refraction factor of  $\epsilon = 2.76$  and a refractive index were 0.0041. Glass transition temperature was 350 \*\* and 1% weight loss temperature was 1= 400 \*\* of Td(s).

[0080]The viscosity stability of this polymer solution was good. The crack was observed in the scratch-proof sex test of polymer membrane.

[0081]

[Table 1]

表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1
ポリマー	A	B	C	D	E
分子量(Mw)	39000	19000	22000	55000	32000
$\epsilon$ (1kHz)	2. 3 6	2. 5 0	2. 3 2	2. 6 5	2. 7 6
Tg (°C)	>4 0 0	>4 0 0	>4 0 0	>4 0 0	3 5 0
Td 1 (°C)	4 2 0	4 4 3	4 1 3	4 3 0	4 0 0
TE	1. 4846	1. 5021	1. 5099	1. 5646	1. 5783
TM	1. 4812	1. 4985	1. 5065	1. 5607	1. 5742
$\Delta n$	0. 0034	0. 0036	0. 0034	0. 0039	0. 0041

[0082]

[Effect of the Invention]Poly (alicyclic olefin) of this invention is excellent in a lower dielectric



constant, heat resistance, the low refractive index, the low double refraction factor, and the mechanical characteristic.

It can be used very good as optics, such as a printed circuit board, an interlayer insulation film for LSI, and a clad plate of an optical waveguide, etc.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

---

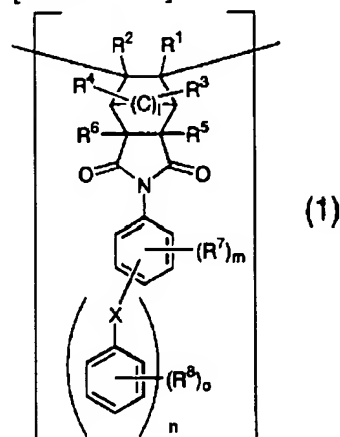
**CLAIMS**


---

[Claim(s)]

[Claim 1] An insulator layer or an optic using poly (alicyclic olefin), wherein weight average molecular weight including a repeating unit of structure expressed with a general formula (1) is 500-5 million.

[Formula 1]



(In a general formula (1), l is an integer with which 1-2m, n, and o show the integer of 0-5, and  $m+n \geq 1$  is filled.) X shows SOdirect coupling or O, S,  $\text{CH}_2$ , CO, SO, or  $\text{C}_2$ .  $\text{R}^1 - \text{R}^4$  show H, F,  $\text{CF}_3$ , the alkyl group of the carbon numbers 1-10, or aryl group of the carbon numbers 6-20, may be the same or may differ.  $\text{R}^5$  and  $\text{R}^6$  show the alkyl group of H or the carbon numbers 1-10, may be the same or may differ.  $\text{R}^7$  and  $\text{R}^8$  show F,  $\text{CF}_3$ ,  $\text{OCF}_3$ , the alkyl group of the carbon numbers 1-10, or aryl group of the carbon numbers 6-20, may be the same or may differ.

[Claim 2] Poly, wherein weight average molecular weight including a repeating unit of structure expressed with a general formula (1) is 500-5 million (alicyclic olefin). In a general formula (1), l

is an integer with which  $1-2m$ ,  $n$ , and  $o$  show an integer of 0-5, and  $m+n \geq 1$  is filled.  $X$  shows SOdirect coupling or O, S,  $\text{CH}_2$ , CO, SO, or  $\text{C}_2$ .  $\text{R}^1 - \text{R}^4$  show H, F,  $\text{CF}_3$ , an alkyl group of the carbon numbers 1-10, or an aryl group of the carbon numbers 6-20, may be the same or may differ.  $\text{R}^5$  and  $\text{R}^6$  show an alkyl group of H or the carbon numbers 1-10, may be the same or may differ.  $\text{R}^7$  and  $\text{R}^8$  show either of the aryl groups of F,  $\text{CF}_3$ ,  $\text{OCF}_3$ , and the carbon numbers 6-20, may be the same or may differ.

[Claim 3]The poly according to claim 2, wherein at least one of  $\text{R}^7$  and the  $\text{R}^8$  is  $\text{CF}_3$  (alicyclic olefin).

[Claim 4]The poly according to claim 2 characterized by the following (alicyclic olefin).  
A compound expressed with a general formula (1).  
Weight average molecular weight is 1000-1 million.

[Claim 5]A poly (alicyclic olefin) constituent comprising:

- (a) The poly according to claim 2 (alicyclic olefin).
- (b) A particle.

[Claim 6]A particle (b) A silica particle, titania particles, a zirconia particle, Seria particles, Fullerene particles, a carbon nanotube, polytetrafluoroethylene, the poly (alicyclic olefin) constituent according to claim 5, wherein at least one is chosen from a polytetrafluoroethylene propylene copolymer..

[Claim 7](b) The poly (alicyclic olefin) constituent according to claim 5 in which an addition of a particle is characterized by being 1 - 100 weight section to (a) poly (alicyclic olefin) 100 weight section.

---

[Translation done.]

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-088120

(43)Date of publication of application : 27.03.2002

(51)Int.Cl.

C08F 32/08

C08K 3/00

C08L 27/18

C08L 45/00

H01B 3/30

H01B 3/44

(21)Application number : 2001-071896

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 14.03.2001

(72)Inventor : SUGIMOTO KAZUNORI  
MORI YOICHI

(30)Priority

Priority number : 2000074208  
2000209439

Priority date : 16.03.2000  
11.07.2000

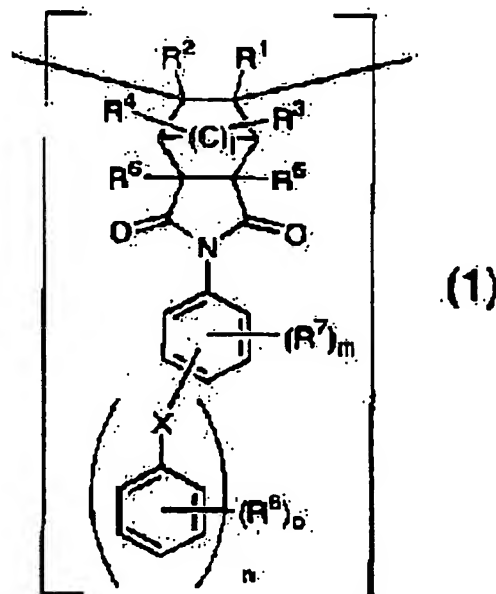
Priority country : JP  
JP

(54) POLY(ALICYCLIC OLEFIN)

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a resin that has a low dielectric constant and a low refractive index.

SOLUTION: The objective poly(alicyclic olefin) characteristically comprises the recurring units represented by the following general formula (1) with a weight-average molecular weight of 500-5,000,000 (wherein l is 1-2; m, n, o are each an integer of 0-5 satisfying  $m+n \geq 1$ ; X is a direct bond, or O, S, CH<sub>2</sub>, CO, SO or SO<sub>2</sub>; R<sup>1</sup>-R<sub>4</sub> are each H, F, CF<sub>3</sub>, a 1-10C alkyl, a 6-20C aryl and may be identical or different; R<sub>5</sub> and R<sub>6</sub> are each H, or a 1-10C alkyl and may be identical or different; R<sub>7</sub> and R<sub>8</sub> are each F, CF<sub>3</sub>, OCF<sub>3</sub>, a 1-10C alkyl group, a 6-20C aryl group and may be identical or different).



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-88120  
(P2002-88120A)

(43) 公開日 平成14年3月27日 (2002.3.27)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
C 0 8 F 32/08		C 0 8 F 32/08	4 J 0 0 2
C 0 8 K 3/00		C 0 8 K 3/00	4 J 1 0 0
C 0 8 L 27/18		C 0 8 L 27/18	5 G 3 0 5
45/00		45/00	
H 0 1 B 3/30		H 0 1 B 3/30	H
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 18 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-71896(P2001-71896)  
 (22) 出願日 平成13年3月14日 (2001.3.14)  
 (31) 優先権主張番号 特願2000-74208(P2000-74208)  
 (32) 優先日 平成12年3月16日 (2000.3.16)  
 (33) 優先権主張国 日本 (J P)  
 (31) 優先権主張番号 特願2000-209439(P2000-209439)  
 (32) 優先日 平成12年7月11日 (2000.7.11)  
 (33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003159  
 東レ株式会社  
 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号  
 (72) 発明者 杉本 和則  
 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内  
 (72) 発明者 森 与一  
 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

最終頁に続く

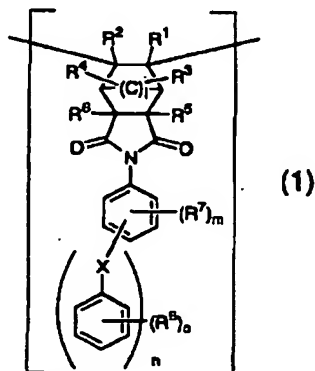
(54) 【発明の名称】 ポリ (脂環式オレフィン)

## (57) 【要約】

【課題】 低誘電率低屈折率樹脂を提供する。

【解決手段】 一般式 (1) で表される繰り返し単位を含む有して成り、重量平均分子量が500~5000000であることを特徴とするポリ (脂環式オレフィン)。

【化1】



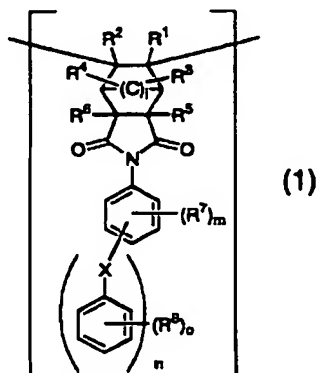
(一般式 (1) において、1 は 1~2、m、n、o は 0~5 の整数を示し、m+n ≥ 1 を満たす整数である。X は直接結合、または O、S、CH<sub>2</sub>、CO、SO、SO<sub>2</sub>、

のいずれかを示す。R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup> は H、F、CF<sub>3</sub>、炭素数 1~10 のアルキル基、炭素数 6~20 のアリール基のいずれかを示し、同じでも異なってもよい。R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup> は H、または炭素数 1~10 のアルキル基を示し、同じでも異なってもよい。R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup> は F、CF<sub>3</sub>、OCF<sub>3</sub>、炭素数 1~10 のアルキル基、炭素数 6~20 のアリール基のいずれかを示し、同じでも異なってもよい。)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】一般式(1)で表される構造の繰り返し単位を含む重量平均分子量が500～5000000であることを特徴とするポリ(脂環式オレフィン)を用いた絶縁膜または光学部品。

## 【化1】



(一般式(1)において、 $l$ は1～2、 $m$ 、 $n$ 、 $o$ は0～5の整数を示し、 $m+n \geq 1$ を満たす整数である。 $X$ は直接結合、またはO、S、 $\text{CH}_2$ 、CO、SO、 $\text{SO}_2$ のいずれかを示す。 $R^1 \sim R^4$ はH、F、 $\text{CF}_3$ 、炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～20のアリール基のいずれかを示し、同じでも異なってもよい。 $R^5$ 、 $R^6$ はH、または炭素数1～10のアルキル基を示し、同じでも異なってもよい。 $R^7$ 、 $R^8$ はF、 $\text{CF}_3$ 、 $\text{OCF}_3$ 、炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～20のアリール基のいずれかを示し、同じでも異なってもよい。)

【請求項2】一般式(1)で表される構造の繰り返し単位を含む重量平均分子量が500～5000000であることを特徴とするポリ(脂環式オレフィン)。なお、一般式(1)において、 $l$ は1～2、 $m$ 、 $n$ 、 $o$ は0～5の整数を示し、 $m+n \geq 1$ を満たす整数である。 $X$ は直接結合、またはO、S、 $\text{CH}_2$ 、CO、SO、 $\text{SO}_2$ のいずれかを示す。 $R^1 \sim R^4$ はH、F、 $\text{CF}_3$ 、炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～20のアリール基のいずれかを示し、同じでも異なってもよい。 $R^5$ 、 $R^6$ はH、または炭素数1～10のアルキル基を示し、同じでも異なってもよい。 $R^7$ 、 $R^8$ はF、 $\text{CF}_3$ 、 $\text{OCF}_3$ 、炭素数6～20のアリール基のいずれかを示し、同じでも異なってもよい。

【請求項3】 $R^7$ 、 $R^8$ の少なくとも1つが $\text{CF}_3$ であることを特徴とする請求項2記載のポリ(脂環式オレフィン)。

【請求項4】一般式(1)で表される化合物を含有し、重量平均分子量が1000～1000000であることを特徴とする請求項2記載のポリ(脂環式オレフィン)。

【請求項5】(a)請求項2記載のポリ(脂環式オレフィン)と、(b)固体粒子とを含むことを特徴とするポ

リ(脂環式オレフィン)組成物。

【請求項6】(b)固体粒子が、シリカ粒子、チタニア粒子、ジルコニア粒子、セリア粒子、フラーレン粒子、カーボンナノチューブ、ポリテトラフルオロエチレン、ポリテトラフルオロエチレンプロピレン共重合体から少なくとも1つ選ばれたものであることを特徴とする請求項5記載のポリ(脂環式オレフィン)組成物。

【請求項7】(b)固体粒子の添加量が、(a)ポリ(脂環式オレフィン)100重量部に対して1～100重量部であることを特徴とする請求項5記載のポリ(脂環式オレフィン)組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規な不飽和基有脂環式イミド及び、その重合体であるポリ(脂環式オレフィン)等に関する。

## 【0002】

【従来の技術】大規模集積回路(LSI)は、微細加工技術の進歩を反映して、高集積化、多機能化、高性能化が進んでいる。その結果、回路抵抗や配線間のコンデンサー容量(以下、それぞれ「寄生抵抗」、「寄生容量」という)が増大して、消費電力が増大するだけでなく、デバイスの信号スピードが低下する大きな要因となっている。そのため、配線の周辺を低誘電率の層間絶縁膜で被って寄生容量を下げ、デバイスを高速化させようとしている。具体的には、従来の層間絶縁膜に用いられている酸化ケイ素膜を、より誘電率の小さい有機膜に替える試みがなされている。しかし、層間絶縁膜には、低誘電性ととともに、実装基板製造時の薄膜形成工程や、チップ接続、ピン付け等の後工程に耐えられる優れた耐熱性及び機械特性を有することが要求される。代表的な低誘電性有機材料としてポリテトラフルオロエチレン等のフッ素樹脂やノルボルネン系樹脂が知られているが、前者は耐熱性が不十分であり、後者は機械特性が不十分である。一方では、耐熱性や機械特性の優れた有機材料が知られているが、従来のポリイミド、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂等の比誘電率は3.0～4.0程度であり、低誘電性の面で満足できない。また、従来のポリイミドは誘電率の異方性が大きく、配線間方向と配線層間方向で比誘電率が異なるという問題がある。また、ノルボルネンイミド系ポリマー(Macromol. Chem. Phys. 200, 338-347, 1999)が知られているが、電気特性(特に誘電率)及び機械特性に関する記載はない。

【0003】すなわち、耐熱性、機械特性、低誘電性、誘電率の等方性を同時に兼ね備えた絶縁材料は、未だ見出されていないのが現状である。また、光通信関係、特に光導波路のクラッド材には低屈折率、低複屈折率であることが期待されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、低誘

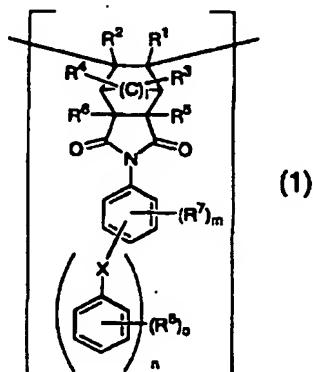
電性と耐熱性、低屈折性、誘電率の等方性（低複屈折率）および機械特性を同時に兼ね備えた絶縁材料として有用なポリマーを提供することにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、一般式（1）で表される構造の繰り返し単位を含む重量平均分子量が500～5000000であることを特徴とするポリ（脂環式オレフィン）を用いた絶縁膜または光学部品である。

## 【0006】

## 【化2】



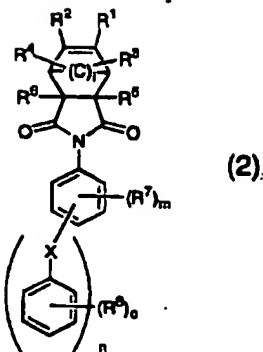
【0007】（一般式（1）において、1は1～2、m、n、oは0～5の整数を示し、m+n≥1を満たす整数である。Xは直接結合、またはO、S、CH<sub>2</sub>、CO、SO、SO<sub>2</sub>のいずれかを示す。R<sup>1</sup>～R<sup>6</sup>はH、F、CF<sub>3</sub>、炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～20のアリール基のいずれかを示し、同じでも異なってもよい。R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>はH、または炭素数1～10のアルキル基を示し、同じでも異なってもよい。R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>はF、CF<sub>3</sub>、OCF<sub>3</sub>、炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～20のアリール基のいずれかを示し、同じでも異なってもよい。）

## 【0008】

【発明の実施の形態】本発明における一般式（1）で表されるポリ（脂環式オレフィン）は、一般式（2）で表される不飽和基含有脂環式イミド化合物を、重合溶媒中、金属触媒下でビニル付加重合することにより得られる。

## 【0009】

## 【化3】

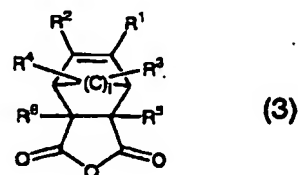


【0010】一般式（2）において、1は1～2、m、n、oは0～5の整数を示し、m+n≥1を満たす整数である。Xは直接結合、またはO、S、CH<sub>2</sub>、CO、SO、SO<sub>2</sub>のいずれかを示す。R<sup>1</sup>～R<sup>6</sup>はH、F、CF<sub>3</sub>、炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～20のアリール基のいずれかを示し、同じでも異なってもよい。R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>はH、または炭素数1～10のアルキル基を示し、同じでも異なってもよい。R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>はF、CF<sub>3</sub>、OCF<sub>3</sub>、炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～20のアリール基のいずれかを示し、同じでも異なってもよい。

【0011】モノマーである不飽和基含有脂環式イミド化合物は、一般式（3）で表される不飽和基含有脂環式酸無水物と一般式（4）で表される芳香族アミン化合物を有機溶媒中、反応温度20℃～200℃が好ましく、より好ましくは50℃～150℃で0.5～24時間反応させることにより得られる。

## 【0012】

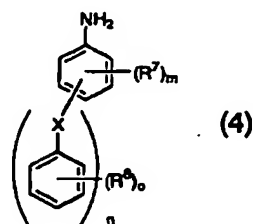
## 【化4】



【0013】一般式（3）において、1は1～2の整数を示す。R<sup>1</sup>～R<sup>6</sup>はH、F、CF<sub>3</sub>、炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～20のアリール基のいずれかを示し、同じでも異なってもよい。R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>はH、または炭素数1～10のアルキル基を示す。

## 【0014】

## 【化5】



【0018】本発明で用いられる不飽和基含有脂環式酸無水物の具体例としては、ビスクロ〔2, 2, 1〕ヘプトー5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物、2, 3-ジメチルービスクロ〔2, 2, 1〕ヘプトー5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物、7-フルオロービスクロ〔2, 2, 1〕ヘプトー5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物、7, 7-ジフルオロービスクロ〔2, 2, 1〕ヘプトー5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物、5, 6-ジフルオロービスクロ〔2, 2, 1〕ヘプトー5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物、5, 6, 7, 7-テトラフルオロービスクロ〔2, 2, 1〕ヘプトー5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物、7-トリフルオロメチルービスクロ〔2, 2, 1〕ヘプトー5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物、7, 7-ビス(トリフルオロメチル)-ビスクロ〔2, 2, 1〕ヘプトー5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物、5, 6-ビス(トリフルオロメチル)-ビスクロ〔2, 2, 1〕ヘプトー5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物、5, 6, 7, 7-テトラキス(トリフルオロメチル)-ビスクロ〔2, 2, 1〕ヘプトー5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物、7-メチルービスクロ〔2, 2, 1〕ヘプトー5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物、7, 7-ジメチルービスクロ〔2, 2, 1〕ヘプトー5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物、5, 6-ジメチルービスクロ〔2, 2, 1〕ヘプトー5-エン-2, 3-ジカル

ボン酸無水物、5, 6, 7, 7-テトラメチル-ビシクロ [2, 2, 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物、7-エチル-ビシクロ [2, 2, 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物、7, 7-ジエチル-ビシクロ [2, 2, 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物、5, 6-ジエチル-ビシクロ [2, 2, 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物、5, 6, 7, 7-テトラエチル-ビシクロ [2, 2, 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物、7-シクロヘキシル-ビシクロ [2, 2, 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物、7, 7-ジシクロヘキシル-ビシクロ [2, 2, 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物、7-フェニル-ビシクロ [2, 2, 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物、7, 7-ジフェニル-ビシクロ [2, 2, 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物、7-メチル-7-フェニル-ビシクロ [2, 2, 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物、5, 6-ジフルオロ-7, 7-ジフェニル-ビシクロ [2, 2, 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物、5, 6-ジメチル-7, 7-ジフェニル-ビシクロ [2, 2, 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物、5, 6-ビス(トリフルオロメチル)-7, 7-ジフェニル-ビシクロ [2, 2, 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物、ビシクロ [2, 2, 2] オクト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物、7, 8-ジフルオロ-ビシクロ [2, 2, 2] オクト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物、7, 7, 8, 8-テトラフルオロ-ビシクロ [2, 2, 2] オクト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物、5, 6-ジフルオロ-ビシクロ [2, 2, 2] オクト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物、5, 6, 7, 7, 8, 8-ヘキサフルオロ-ビシクロ [2, 2, 2] オクト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物、7, 8-ビス(トリフルオロメチル)-ビシクロ [2, 2, 2] オクト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物、7, 7, 8, 8-テトラキス(トリフルオロメチル)-ビシクロ [2, 2, 2] オクト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物、5, 6-ビス(トリフルオロメチル)-ビシクロ [2, 2, 2] オクト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物、5, 6, 7, 7, 8, 8-ヘキサキス(トリフルオロメチル)-ビシクロ [2, 2, 2] オクト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物、7, 8-ジメチル-ビシクロ [2, 2, 2] オクト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物、7, 7, 8, 8-テトラメチル-ビシクロ [2, 2, 2] オクト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物、5, 6-ジメチル-ビシクロ [2, 2, 2] オクト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物、5,



6, 7, 7, 8, 8-ヘキサメチル-ビシクロ [2, 2, 2] オクト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物、7, 8-ジエチル-ビシクロ [2, 2, 2] オクト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物、7, 7, 8, 8-テトラエチル-ビシクロ [2, 2, 2] オクト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物、5, 6-ジエチル-ビシクロ [2, 2, 2] オクト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物、5, 6, 7, 7, 8, 8-ヘキサエチル-ビシクロ [2, 2, 2] オクト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物、7, 8-ジシクロヘキシル-ビシクロ [2, 2, 2] オクト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物、7, 8-ジフェニル-ビシクロ [2, 2, 2] オクト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物、5, 6-ジフルオロ-7, 8-ジフェニル-ビシクロ [2, 2, 2] オクト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物、5, 6-ジメチル-7, 8-ジフェニル-ビシクロ [2, 2, 2] オクト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物、5, 6-ビス(トリフルオロメチル)-7, 8-ジフェニル-ビシクロ [2, 2, 2] オクト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物、等を挙げることができるがこれに限定されない。

【0019】用いる不飽和基含有脂環式酸無水物としては、酸無水物部の立体配置が *exo*-体であることが、*endo*-体であることより、不飽和基含有脂環式酸無水物から得られる不飽和基含有脂環式イミド化合物の重合反応性が高いという点で好ましい。

【0020】本発明で用いられる芳香族アミン化合物の具体例としては、2-トリフルオロメチルアニリン、3-トリフルオロメチルアニリン、4-トリフルオロメチルアニリン、2, 3-ビス(トリフルオロメチル)アニリン、2, 4-ビス(トリフルオロメチル)アニリン、2, 5-ビス(トリフルオロメチル)アニリン、2, 6-ビス(トリフルオロメチル)アニリン、3, 4-ビス(トリフルオロメチル)アニリン、3, 5-ビス(トリフルオロメチル)アニリン、2, 4, 6-トリス(トリフルオロメチル)アニリン、2, 3, 4, 5, 6-ペンタキス(トリフルオロメチル)アニリン、2-フルオロ-3-トリフルオロアニリン、2-フルオロ-4-トリフルオロアニリン、2-フルオロ-5-トリフルオロアニリン、3-フルオロ-4-トリフルオロアニリン、3-フルオロ-5-トリフルオロアニリン、2-メチル-3-トリフルオロアニリン、2-メチル-4-トリフルオロアニリン、2-メチル-5-トリフルオロアニリン、3-メチル-4-トリフルオロアニリン、3-メチル-5-トリフルオロアニリン、2-フェニル-3-トリフルオロアニリン、2-フェニル-4-トリフルオロアニリン、2-フェニル-5-トリフルオロアニリン、3-フェニル-4-トリフルオロアニリン、3-フェニル-5-トリフルオロアニリン、2-(3-トリフルオロメチルフェニル)アニリン、3-(3-トリフルオロ

メチルフェニル)アニリン、4-(3-トリフルオロメチルフェニル)アニリン、2-[3, 4-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]アニリン、3-[3, 4-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]アニリン、4-[3, 4-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]アニリン、2-[2, 4-ビス(トリフルオロメチル)フェノキシ]アニリン、3-[2, 4-ビス(トリフルオロメチル)フェノキシ]アニリン、4-[2, 4-ビス(トリフルオロメチル)フェノキシ]アニリン、2-[3, 4-ビス(トリフルオロメチル)フェノキシ]アニリン、3-[3, 4-ビス(トリフルオロメチル)フェノキシ]アニリン、4-[3, 4-ビス(トリフルオロメチル)フェノキシ]アニリン、2-[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェノキシ]アニリン、3-[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェノキシ]アニリン、4-[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェノキシ]アニリン、2, 4-ビス[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェノキシ]アニリン、2, 3-ビス[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェノキシ]アニリン、2, 6-ビス[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェノキシ]アニリン、3, 4-ビス[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェノキシ]アニリン、3, 5-ビス[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェノキシ]アニリン、2, 4, 6-トリス[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェノキシ]アニリン、2-フルオロ-4-[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェノキシ]アニリン、3-フルオロ-4-[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェノキシ]アニリン、2, 5-ジフルオロ-4-[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェノキシ]アニリン、2, 6-ジフルオロ-4-[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェノキシ]アニリン、3, 5-ジフルオロ-4-[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェノキシ]アニリン、2-トリフルオロメチル-4-[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェノキシ]アニリン、3-トリフルオロメチル-4-[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェノキシ]アニリン、2, 5-ビス(トリフルオロメチル)-4-[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェノキシ]アニリン、2, 6-ビス(トリフルオロメチル)-4-[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェノキシ]アニリン、3, 5-ビス(トリフルオロメチル)-4-[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェノキシ]アニリン、2-[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)ベンジル]アニリン、3-[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)ベンジル]アニリン、4-[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)ベンジル]アニリン、2, 4-ビス[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)ベンジル]アニリン、2, 6-ビス[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)ベンジル]アニリン、3, 5-ビス[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)ベンジル]アニリン、2, 4, 6-トリス[3, 5-ビス(トリ

10

20

30

40

50

ルオロメチル) フェニルチオ]アニリン、3, 5-ビス  
 [3, 5-ビス (トリフルオロメチル) フェニルチオ]ア  
 ニリン、2, 4, 6-トリス[3, 5-ビス (トリフル  
 オロメチル) フェニルチオ]アニリン、2-フルオー  
 4-[3, 5-ビス (トリフルオロメチル) フェニルチ  
 オ]アニリン、3-フルオー4-[3, 5-ビス (トリ  
 フルオロメチル) フェニルチオ]アニリン、2, 5-ジ  
 フルオー4-[3, 5-ビス (トリフルオロメチル)  
 フェニルチオ]アニリン、2, 6-ジフルオー4-  
 [3, 5-ビス (トリフルオロメチル) フェニルチオ]ア  
 ニリン、3, 5-ジフルオー4-[3, 5-ビス (トリ  
 フルオロメチル) フェニルチオ]アニリン、2-トリ  
 フルオロメチルー4-[3, 5-ビス (トリフルオロメ  
 チル) フェニルチオ]アニリン、3-トリフルオロメ  
 チルー4-[3, 5-ビス (トリフルオロメチル) フェ  
 ニルチオ]アニリン、2, 5-ビス (トリフルオロメチ  
 ル) -4-[3, 5-ビス (トリフルオロメチル) フェ  
 ニルチオ]アニリン、2, 6-ビス (トリフルオロメチ  
 ル) -4-[3, 5-ビス (トリフルオロメチル) フェ  
 ニルチオ]アニリン、3, 5-ビス (トリフルオロメチ  
 ル) -4-[3, 5-ビス (トリフルオロメチル) フェ  
 ニルチオ]アニリン、2-[3, 5-ビス (トリフルオー  
 ロメチル) フェニルスルフィニル]アニリン、3-[3, 5  
 -ビス (トリフルオロメチル) フェニルスルフィニル]  
 アニリン、4-[3, 5-ビス (トリフルオロメチル)  
 フェニルスルフィニル]アニリン、2, 4-ビス[3, 5  
 -ビス (トリフルオロメチル) フェニルスルフィニル]  
 アニリン、2, 6-ビス[3, 5-ビス (トリフルオー  
 ロメチル) フェニルスルフィニル]アニリン、3, 5-ビ  
 ス[3, 5-ビス (トリフルオロメチル) フェニルスル  
 フィニル]アニリン、2, 4, 6-トリス[3, 5-ビス  
 (トリフルオロメチル) フェニルスルフィニル]アニリ  
 ン、2-フルオー4-[3, 5-ビス (トリフルオー  
 ロメチル) フェニルスルフィニル]アニリン、3-フル  
 オー4-[3, 5-ビス (トリフルオロメチル) フェ  
 ニルスルフィニル]アニリン、2, 5-ジフルオー4-  
 [3, 5-ビス (トリフルオロメチル) フェニルスルフ  
 ィニル]アニリン、2, 6-ジフルオー4-[3, 5-  
 ビス (トリフルオロメチル) フェニルスルフィニル]ア  
 ニリン、3, 5-ジフルオー4-[3, 5-ビス (トリ  
 フルオロメチル) フェニルスルフィニル]アニリン、  
 2-トリフルオロメチルー4-[3, 5-ビス (トリフ  
 ルオロメチル) フェニルスルフィニル]アニリン、3-  
 トリフルオロメチルー4-[3, 5-ビス (トリフル  
 オロメチル) フェニルスルフィニル]アニリン、2, 5-  
 ビス (トリフルオロメチル) -4-[3, 5-ビス (トリ  
 フルオロメチル) フェニルスルフィニル]アニリン、  
 2, 6-ビス (トリフルオロメチル) -4-[3, 5-  
 ビス (トリフルオロメチル) フェニルスルフィニル]ア  
 ニリン、3, 5-ビス (トリフルオロメチル) -4-

[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルスルフィニル]アニリン、2-[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルスルホニル]アニリン、3-[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルスルホニル]アニリン、4-[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルスルホニル]アニリン、2, 4-ビス[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルスルホニル]アニリン、2, 6-ビス[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルスルホニル]アニリン、3, 5-ビス[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルスルホニル]アニリン、2, 4, 6-トリス[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルスルホニル]アニリン、2-フルオロ-4-[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルスルホニル]アニリン、3-フルオロ-4-[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルスルホニル]アニリン、2, 5-ジフルオロ-4-[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルスルホニル]アニリン、2, 6-ジフルオロ-4-[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルスルホニル]アニリン、3, 5-ジフルオロ-4-[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルスルホニル]アニリン、2-トリフルオロメチル-4-[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルスルホニル]アニリン、3-トリフルオロメチル-4-[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルスルホニル]アニリン、2, 5-ビス(トリフルオロメチル)-4-[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルスルホニル]アニリン、2, 6-ビス(トリフルオロメチル)-4-[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルスルホニル]アニリン、3, 5-ビス(トリフルオロメチル)-4-[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルスルホニル]アニリン、等を挙げることができるがこれに限定されない。

【0021】前記不飽和基含有脂環式イミドのビニル付加重合反応は、金属触媒を用いて行われる。反応温度は、0~250℃が好ましく、より好ましくは20℃~150℃である。反応圧力は特に限定されず、通常、常圧で実施することができる。また、反応時間は、好ましくは0.5~120時間であり、より好ましくは0.5~48時間である。

【0022】重合溶媒の好ましい具体例としては、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、ヘプタノン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸-n-ブチル、酢酸-n-ヘキシル等のエステル類、1, 2-ジクロロエタン、クロロホルム、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、1, 2-ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1, 3-ジオキサン、1, 4-ジオキサン等のエーテル類、N、

N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドン、スルホラン等の非プロトン性極性溶媒等を挙げることができる。また、これらの重合溶媒は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0023】本発明で好ましく用いられる金属触媒は、通常、第4属あるいは第10属遷移金属触媒であり、その具体例としては、 $Cp_2ZrCl_2$ /メチルアルミノキノサン(MAO)、 $Cp_2ZrCl_2$ /メチルイソブチルアルミノキノサン、 $PdCl_2$ /MAO、 $Ni(acac)_2$ /MAO、 $Ni(acac)_2$ /EtAlCl<sub>2</sub>、 $Ni(acac)_2 \cdot 2H_2O$ /EtAlCl<sub>2</sub>、 $Ni(acac)_2$ /TiCl<sub>4</sub>、 $Ni(acac)_2$ /BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O、 $NiCl_2(PPh_3)_2$ /AlCl<sub>3</sub>、 $Pd(acac)_2$ /EtAlCl<sub>2</sub>、 $PdCl_2(C_6H_5CN)_2$ /EtAlCl<sub>2</sub>、 $PdCl_2(C_6H_5CN)_2$ /TiCl<sub>4</sub>、 $PdCl_2(C_6H_5CN)_2$ /BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>Oの組み合わせた触媒系、 $[(\eta^3\text{-allyl})PdX](X=BF_4, SbF_6, AsF_6, PF_6, CF_3SO_3^-)$ で表されるアリルPdイオン錯体、 $CpTiCl_3$ 、 $Cp^*TiCl_3$ のシクロペンタジエニル基にエーテル基を有するハーフチタノセン、 $Cp^*TiCl_3$ のシクロペンタジエニル基にエステル基を有するハーフチタノセン、等を挙げることができるがこれに限定されない。触媒の濃度は、反応原料に対して0.01~10モル%が好ましく、より好ましくは0.1~5モル%である。また、重合反応は触媒の失活を抑えるため、不活性ガス下で行うのが好ましい。

【0024】また、本発明の不飽和基含有脂環式イミドは、他の不飽和基含有化合物と共重合しても良い。以上のような重合反応により、前記一般式(1)で表される繰返し単位を含有するポリ(脂環式オレフィン)を得ることができる。

【0025】本発明のポリ(脂環式オレフィン)組成物の重量平均分子量は、500~5000000が好ましく、より好ましくは1000~1000000である。本発明のポリ(脂環式オレフィン)の誘電率(1kHz)は2.7以下、さらに2.5以下であることが好ましく、屈折率については平行方向、垂直方向のいずれの屈折率も1.56以下、好ましくは1.51以下であることが、必要とされる低誘電性の点から好ましい。さらに複屈折率は0.01以下であることが好ましい。1%重量減少温度(Td1)は、工程上必要とされる耐熱性の点から、350℃以上が好ましく、より好ましくは400℃以上である。またガラス転移温度(Tg)は250℃以上が好ましく、より好ましくは300℃以上である。

【0026】また、本発明における(a)一般式(1)で表される化合物に、(b)固体粒子を添加することで、機械特性の向上、低誘電率化、さらに組成物溶液の粘性を高めて塗布性を改善することができる。

【0027】(b)成分である固体粒子としては、シリカ粒子、チタニア粒子、ジルコニア粒子、セリア粒子などの無機酸化粒子やその分散ゲル、あるいはフラーレン粒子、カーボンナノチューブ、ポリテトラフルオロエチ

レンおよびポリテトラフルオロエチレンプロピレン共重合体やこれらの分散ゲルなどを挙げることで、これら固体粒子の少なくとも1つを含有することで上記特性の改善を図ることができる。固体粒子は、化合物(a)成分100重量部に対して1~100重量部添加することが好ましく、より好ましくは5~50重量部である。

【0028】この(a)一般式(1)で表される化合物と、(b)固体粒子とから成るポリ(脂環式オレフィン)組成物に用いられる溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、ヘプタノン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸-n-ブチル、酢酸-n-オクチル、酢酸-n-ヘキシル等のエステル類、1,2-ジクロロエタン、クロロホルム、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、1,2-ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキサン、1,4-ジオキサン等のエーテル類、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドン、スルホラン等の非プロトン性極性溶媒、あるいはこれらの混合したもの、その他、本発明のポリ(脂環式オレフィン)が溶解するものを好ましく用いることができる。

【0029】また、必要に応じて本発明のポリ(脂環式オレフィン)と基板との濡れ性を向上させる目的で界面活性剤を混合しても良い。

【0030】さらに、下地との接着性を向上する目的で、シランカップリング剤、チタンキレート剤、アルミキレート剤をポリ(脂環式オレフィン)のワニスに加えたり、基板を前処理することもできる。

【0031】したがって、本発明のポリ(脂環式オレフィン)は、プリント基板やLSI用の層間絶縁膜や光導波路のクラッド材等の光学部品として極めて良好に使用することができるほか、一般の絶縁材料としても有用である。

#### 【0032】

【実施例】以下本発明をより詳細に説明するために、実施例および比較例をあげて説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。

(特性の測定方法)

重量平均分子量の測定

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)

(Model 510 (Waters社製))を用いて、ポリスチレン換算にて重量平均分子量(Mw)を測定した。

【0033】膜厚の測定

シリコンウエハー上の製膜した膜に傷を付け、その傷の深さを触針計サーフコム1500A(東京精密(株)製)を用いて測定し、その深さを膜の厚さとした。

【0034】比誘電率の測定

ポリ(脂環式オレフィン)膜の1kHzにおける静電容量を横川・ヒューレット・パッカード(株)製のLCRメーター4284Aを用いて測定し、下記式により比誘電率( $\epsilon$ )を求めた。 $\epsilon = C \cdot d / \epsilon^0 \cdot S$ (但し、Cは静電容量(F)、dは試料膜厚(m)、 $\epsilon^0$ は真空中の誘電率、Sは上部電極面積(m<sup>2</sup>)である。)

【0035】屈折率の測定

プリズムカップラーModel PC2010(Metricon社製)のHe-Neレーザーの波長(633nm)を用い、プリズムカップラー法で20℃で測定し、膜面に対して平行方向の屈折率(TE)と垂直方向の屈折率(TM)およびそれらの差である複屈折率を求めた。

赤外吸収スペクトル(IR)測定

不飽和基含有脂環式イミドはKBr法で測定し、ポリ(脂環式オレフィン)はシリコンウエハー上に製膜したものをそのまま測定した。測定装置はフーリエ変換赤外交光光度計「FT-720」(堀場製作所(株)製)を用いた。

【0036】核磁気共鳴スペクトル(<sup>1</sup>H-NMR)の測定

溶媒CDCl<sub>3</sub>またはTHF-d<sub>8</sub>に溶解し、270MHzで測定した。測定装置は超伝導FTNMR「EX-270」(日本電子データム(株)製)を用いた。

【0037】ガラス転移温度(T<sub>g</sub>)の測定

示差走査熱量計DSC-50(島津製作所(株)製)により、窒素雰囲気中、昇温速度20℃/分で測定した。

【0038】1%重量減少温度(T<sub>d1</sub>)の測定

熱重量測定装置TGA-50(島津製作所(株)製)を用い、窒素中、昇温速度10℃/分で加熱して、1%重量減少を示した温度を測定した。

【0039】分散安定性の測定

固体粒子を添加したポリマー溶液を23℃の部屋に放置し、目視にて、層分離、ゲル化などが起こるかを調べた。1週間の間に層分離、ゲル化が起こらないものを分散安定性良好とした。

【0040】耐スクラッチ性試験

4インチのシリコンウエハー上に固体粒子を添加したポリマー膜を作製し、熱処理した。このウエハーのポリマー膜を着けた面を上にして、下面を15cm×15cm、厚み2mmのアルミ板にエポキシ系の接剤で貼りつけた。次に、ローデル社製の研磨パッド(IC-1000)を日立(株)製サンダー(SV12SE)に取り付け、先ほどのウエハー上にキャボット社製スラリー(SS-25)を5ml滴下して、荷重を5kgかけた研磨パッドにより研磨処理を30秒行った。この後、ウエハー上のポリマー膜の傷の有無を(株)ニコン製金属顕微鏡で観察した。

【0041】参考例1 exo-ナジック酸無水物の製

造

exo-ビシクロ [2, 2, 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物 (exo-ナジック酸無水物) の合成

endo-ビシクロ [2, 2, 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物 (endo-ナジック酸無水物) 100 g (0.61 モル) を、窒素下、200℃で6時間攪拌して熱異性化させた。反応物を120℃まで冷却し、トルエン100 mlを加えた後、室温まで冷却すると淡黄色の結晶が析出した。さらに、この結晶をトルエンで再結晶することにより無色透明の針状結晶を得た。濾過により、結晶を分離し、減圧下で乾燥し、目的の化合物を32.83 g得た。<sup>1</sup>H-NMR (図1) およびIR (図2) から目的化合物であると同定した。

【0042】融点: 143~144℃  
赤外吸収スペクトル: 1860, 1778 cm<sup>-1</sup> (以上C=O)、1218, 913 cm<sup>-1</sup> (以上C-O)  
<sup>1</sup>H-NMR: (CDCl<sub>3</sub>, ppm): 6.34 (s, 2H, CH=CH), 3.45 (s, 2H, CH), 3.01 (s, 2H, CH), 1.56 (d-d, 2H, CH<sub>2</sub>)

#### 参考例2 パラジウム錯体の製造

塩化パラジウム(II) 2 g (0.011 モル) を塩酸(36%) 5 mlに加熱しながら溶解し、冷却後エタノール150 mlを加えた。この反応液を濾過後、濾液に2, 5-ノルボルナジエン2.31 g (0.025 モル)を加えたところ、黄色固体が析出した。濾過により固体を分離し、減圧下で乾燥し、ビシクロ [2, 2, 1] ヘプタジエン-パラジウムクロリド3.07 gを得た。

【0043】このビシクロ [2, 2, 1] ヘプタジエン-パラジウムクロリド2.62 g (0.0097 モル)、炭酸ナトリウム0.88 g (0.0083 モル)にメタノール35 mlを加え、窒素下、室温で2時間攪拌して反応させた。反応液を濾過により分離し、減圧下で乾燥したところ、ビシクロ [2, 2, 1] ヘプタジエン-パラジウムクロリド二量体2.57 gを淡黄色の粉末として得た。

【0044】さらに、このビシクロ [2, 2, 1] ヘプタジエン-パラジウムクロリド二量体をクロロベンゼンに溶解させた後、1.6等量のテトラフルオロホウ酸銀を加え、室温で15分攪拌し、目的とするパラジウム錯体の溶液を得た。この溶液を不飽和基含有脂環式イミドの重合触媒として用いた。

#### 【0045】参考例3 ナジイミドAの製造

N-(3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)ビシクロ [2, 2, 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミドの合成

exo-ビシクロ [2, 2, 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物6.85 g (0.04モ

ル)を氷酢酸34 ml (20 w/v)に溶解した。この溶液に3, 5-ビス(トリフルオロメチル)アニリン10.19 g (0.04 モル)を滴下し、窒素下、120℃で8時間攪拌して反応させた。反応液を冷却後、水600 mlに注ぐと淡黄色の結晶が析出した。さらに、この結晶を酢酸エチルで再結晶することにより無色透明の針状結晶を得た。濾過により、結晶を分離し、減圧下で乾燥し、目的の化合物を11.62 g得た。<sup>1</sup>H-NMR (図3) およびIR (図4) から目的化合物であると同定した。

【0046】融点: 128~129℃  
赤外吸収スペクトル: 3116, 3074, 2962, 2892 cm<sup>-1</sup> (以上CH)、1709 cm<sup>-1</sup> (以上C=O (イミド))

<sup>1</sup>H-NMR: (CDCl<sub>3</sub>, ppm): 7.89 (s, 1H, Ar-H), 7.85 (s, 2H, Ar-H), 6.38 (t, 2H, CH=CH), 3.44 (s, 2H, CH), 2.91 (s, 2H, CH), 1.57 (d-d, 2H, CH<sub>2</sub>)

#### 【0047】参考例4 ナジイミドBの製造

N-(4-トリフルオロメチルフェニル)ビシクロ [2, 2, 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミドの合成

exo-ビシクロ [2, 2, 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物9.26 g (0.06 モル)を氷酢酸46 ml (20 w/v)に溶解した。この溶液に4-トリフルオロメチルアニリン10 g (0.06 モル)を滴下し、窒素下、120℃で8時間攪拌して反応させた。反応液を冷却後、水600 mlに注ぐと淡黄色の結晶が析出した。さらに、この結晶を酢酸エチルで再結晶することにより無色透明の針状結晶を得た。濾過により、結晶を分離し、減圧下で乾燥し、目的の化合物を13.12 g得た。<sup>1</sup>H-NMR (図5) およびIR (図6) から目的化合物であると同定した。

【0048】融点: 202~204℃  
赤外吸収スペクトル: 3112, 3081, 2989, 2888 cm<sup>-1</sup> (以上CH)、1708 cm<sup>-1</sup> (以上C=O (イミド))

<sup>1</sup>H-NMR: (CDCl<sub>3</sub>, ppm): 7.59 (d-d, 4H, Ar-H), 6.37 (t, 2H, CH=CH), 3.43 (s, 2H, CH), 2.89 (s, 2H, CH), 1.56 (d-d, 2H, CH<sub>2</sub>)

#### 【0049】参考例5 ナジイミドCの製造

N-[3-トリフルオロメチル-4-(3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェノキシ)]ビシクロ [2, 2, 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミドの合成

exo-ビシクロ [2, 2, 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物5.75 g (0.04モル)を氷酢酸29 ml (20 w/v)に溶解した。この

10

20

30

40

50

溶液に3-トリフルオロメチル-4- (3, 5-ビス (トリフルオロメチル) フェノキシ) アニリン15 g (0.04モル) を滴下し、窒素下、120℃で8時間攪拌して反応させた。反応液を冷却後、水600mlに注ぐと淡黄色の結晶が析出した。さらに、この結晶を酢酸エチルで再結晶することにより無色透明の針状結晶を得た。濾過により、結晶を分離し、減圧下で乾燥し、目的の化合物を13.61g得た。<sup>1</sup>H-NMR (図7) およびIR (図8) から目的化合物であると同一した。

【0050】融点: 176~178℃

赤外吸収スペクトル: 3108, 3074, 2993, 2889 cm<sup>-1</sup> (以上CH)、1705 cm<sup>-1</sup> (以上C=O (イミド))

<sup>1</sup>H-NMR: (CDCl<sub>3</sub>, ppm): 7.07-7.73 (m; 6H, Ar-H), 6.38 (t, 2H, CH=CH), 3.44 (s, 2H, CH), 2.91 (s, 2H, CH), 1.57 (d-d, 2H, CH<sub>2</sub>)。

【0051】参考例6 ナジイミドDの合成

N-(3, 5-ジメチルフェニル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミドの合成

exo-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物5.75 g (0.04モル) を氷酢酸2.9 ml (20w/v) に溶解した。この溶液に3, 5-ジメチルアニリン4.84 g (0.04モル) を滴下し、窒素下、120℃で8時間攪拌して反応させた。反応液を冷却後、水600mlに注ぐと淡黄色の結晶が析出した。さらに、この結晶を酢酸エチルで再結晶することにより無色透明の針状結晶を得た。濾過により、結晶を分離し、減圧下で乾燥し、目的の化合物を9 g得た。<sup>1</sup>H-NMR及びIRから目的化合物であると同一した。

【0052】融点: 158~160℃

赤外吸収スペクトル: 3079, 2987, 2917, 2875 cm<sup>-1</sup> (以上CH)、1774, 1702 cm<sup>-1</sup> (以上C=O (イミド))

<sup>1</sup>H-NMR: (CDCl<sub>3</sub>, ppm): 6.99 (s, 1H, Ar-H), 6.83 (s, 2H, Ar-H), 6.34 (s, 2H, CH=CH), 3.40 (s, 2H, CH), 2.84 (s, 2H, CH), 2.33 (s, 6H, Ar-CH<sub>3</sub>), 1.58 (d-d, 2H, CH<sub>2</sub>)。

【0053】実施例1 ポリマーAの合成

窒素下、参考例2で得られたパラジウム錯体のクロロベンゼン溶液40.5 mlに、参考例3で得られたナジイミドA 3.64 g (0.0097モル) を加え、室温で36時間反応させた。この反応液を濾過し、固体をNMP、水、メタノールで洗浄した後、減圧下にて乾燥しポリマーAを得た。収量は、1.61 gであった。重量平

均分子量 (Mw) は39000であった。このポリマーAの<sup>1</sup>H-NMRスペクトル (THF-d<sub>8</sub>, ppm) を図9に赤外吸収スペクトルを図10に示す。

【0054】前述のポリマーA 1 gを2-ヘプタノン3 gに溶解した。この溶液を住友電気工業 (株) 製四弗化エチレン樹脂製フィルター (ポアサイズ2 μm) を用いて濾過した。つぎに、この溶液を6×6 cmのAl基板上およびシリコンウエハー上に回転塗布し、ついで、ホットプレート (大日本スクリーン (株) 製SKW-636) を用いて、80℃で3分、前乾燥し、さらにオープン (光洋リンドバーク (株) 製イナートオープン) を用いて、140℃で0.5時間、250℃で1時間乾燥することにより、透明な膜を得た。その後、Al基板上に形成したこのポリマー膜上にマスクをしてAlを真空蒸着し、上部電極を形成して比誘電率 (ε) 測定試料とした。その試料の誘電率を測定した結果、ε=2.36であり低い値であった。

【0055】次に、ガラス上に形成したポリマー膜を用いて、屈折率を測定した。その結果、屈折率は、TE=1.4846、TM=1.4812、複屈折率は0.0034であり、屈折率、複屈折率ともに小さな値となった。

【0056】また、ガラス転移温度は400℃まで検出されず、1%重量減少温度は420℃であった。このポリマー溶液の粘度安定性は良好であった。ポリマー膜の耐スクラッチ性試験では傷が観察された。

【0057】実施例2 ポリマーBの合成

窒素下、参考例2で得られたパラジウム錯体のクロロベンゼン溶液81 mlに、参考例4で得られたナジイミドB 6 g (0.0195モル) を加え、室温で36時間反応させた。この反応液を濾過し、固体をNMP、水、メタノールで洗浄した後、減圧下にて乾燥しポリマーBの固体を得た。収量は、4.66 gであった。重量平均分子量 (Mw) は19000であった。

【0058】赤外吸収スペクトル: 3116, 3074, 2958, 2896 cm<sup>-1</sup> (以上CH)、1712 cm<sup>-1</sup> (以上C=O (イミド))

<sup>1</sup>H-NMR: (THF-d<sub>8</sub>, ppm): 7.65-7.95 (m, 4H, Ar-H), 1.35-4.00 (m, 8H, ノルボルネン-H)。

【0059】前述のポリマーAをB 1 gに変えた以外は実施例1と同様に測定試料を作成した。その試料の比誘電率を測定した結果、ε=2.50、屈折率は、TE=1.5021、TM=1.4985、複屈折率は0.0036であった。また、ガラス転移温度は400℃まで検出されず、1%重量減少温度はTd1=443℃であった。このポリマー溶液の粘度安定性は良好であった。ポリマー膜の耐スクラッチ性試験では傷が観察された。

【0060】実施例3 ポリマーCの合成

窒素下、参考例2で得られたパラジウム錯体のクロロベ



ンゼン溶液47mlに、参考例5で得られたナジイミドC6g(0.0112モル)を加え、室温で36時間反応させた。この反応液をメタノール300mlに注ぎ、析出物を濾過し分離した後、減圧下にて乾燥し、ポリマーCを得た。収量は、4.03gであった。重量平均分子量(Mw)は22000であった。

【0061】赤外吸収スペクトル: 3108, 3081, 2962, 2897 cm<sup>-1</sup> (以上CH)、1716 cm<sup>-1</sup> (以上C=O (イミド))

<sup>1</sup>H-NMR: (THF-d<sub>8</sub>, ppm): 6.80-7.95 (m, 6H, Ar-H), 1.25-4.40 (m, 8H, ノルボルネン-H)。

【0062】実施例1のポリマーAを前述のポリマーC1gに変えた以外は実施例1と同様に測定試料を作成した。その試料の比誘電率を測定した結果、 $\epsilon=2.32$ 、屈折率は、TE=1.5099、TM=1.5065、複屈折率は0.0034であった。また、ガラス転移温度は400℃まで検出されず、1%重量減少温度はTd1=413℃であった。このポリマー溶液の粘度安定性は良好であった。ポリマー膜の耐スクラッチ性試験では傷が観察された。

【0063】実施例4 ポリマーDの合成  
窒素下、参考例2で得られたパラジウム錯体のクロロベンゼン溶液47mlに、参考例6で得られたナジイミドD6g(0.049モル)を加え、室温で36時間反応させた。この反応液をメタノール300mlに注ぎ、析出物を濾過し分離した後、減圧下にて乾燥し、ポリマーDを得た。収量は、3.03gであった。重量平均分子量(Mw)は55000であった。

【0064】赤外吸収スペクトル: 3008, 2956, 2921, 2890 cm<sup>-1</sup> (以上CH)、1774, 1704 cm<sup>-1</sup> (以上C=O (イミド))

<sup>1</sup>H-NMR: (THF-d<sub>8</sub>, ppm): 6.86 (br. s, 3H, Ar-H), 2.16 (br. s, 6H, Ar-CH<sub>3</sub>), 1.00-4.40 (m, 8H, ノルボルネン-H)。

【0065】実施例1のポリマーAを前述のポリマーD1gに変えた以外は実施例1と同様に測定試料を作成した。その試料の比誘電率を測定した結果、 $\epsilon=2.65$ 、屈折率は、TE=1.5646、TM=1.5607、複屈折率は0.0039であった。また、ガラス転移温度は400℃まで検出されず、1%重量減少温度はTd1=430℃であった。このポリマー溶液の粘度安定性は良好であった。ポリマー膜の耐スクラッチ性試験では傷が観察された。

【0066】実施例5

実施例1のポリマーA1gを2-ヘプタノン3gに溶解した。この溶液にポリテトラフルオロエチレンポリプロピレン共重合体水分散ゾル(ダイキン工業(株)製"ポリフロンFEP")0.2gを加えて(ポリマー100

重量部に対する固体粒子の添加量20重量部)、30℃で2時間攪拌し、住友電気工業(株)製四弗化エチレン樹脂製フィルター(ポアサイズ2μm)を用いて濾過したポリマー溶液を用いて評価を行った。

【0067】このポリマー溶液を用いて実施例1と同様に透明な膜を得、比誘電率( $\epsilon$ )測定試料を得た。その試料の誘電率を測定した結果、 $\epsilon=2.21$ であり、ガラス転移温度は400℃まで検出されず、1%重量減少温度は420℃であった。このポリマー溶液の分散安定性は良好であった。ポリマー膜の耐スクラッチ性試験では問題なく、試験後でも傷は観察されなかった。

【0068】実施例6

固体粒子として、ポリテトラフルオロエチレンポリプロピレン共重合体水分散ゾルの代わりにシリカゾルのNMP分散液(触媒化成工業(株)製"Oscal"NP-45)0.2g(ポリマー100重量部に対する固体粒子の添加量20重量部)を用いた以外は、実施例5と同様に行った。

【0069】誘電率を測定した結果、 $\epsilon=2.32$ であり、ガラス転移温度は400℃まで検出されず、1%重量減少温度は450℃であった。このポリマー溶液の分散安定性は良好であった。ポリマー膜の耐スクラッチ性試験では問題なく、試験後でも傷は観察されなかった。

【0070】実施例7

固体粒子として、ポリテトラフルオロエチレンポリプロピレン共重合体水分散ゾルの代わりにジルコニア微粒子ゾル(東レ(株)製"トレセラム"2.7gをNMP3.3g中に分散させたもの)0.2g(ポリマー100重量部に対する固体粒子の添加量20重量部)を用いた以外は、実施例5と同様に行った。

【0071】誘電率を測定した結果、 $\epsilon=2.34$ であり、ガラス転移温度は400℃まで検出されず、1%重量減少温度は445℃であった。このポリマー溶液の分散安定性は良好であった。ポリマー膜の耐スクラッチ性試験では問題なく、試験後でも傷は観察されなかった。

【0072】実施例8

固体粒子として、ポリテトラフルオロエチレンポリプロピレン共重合体水分散ゾルの代わりにポリテトラフルオロエチレン樹脂の微粒子の水分散液(ダイキン工業(株)製"ポリフロンTEFディスパージョン")0.2g(ポリマー100重量部に対する固体粒子の添加量20重量部)を用いた以外は、実施例5と同様に行った。

【0073】誘電率を測定した結果、 $\epsilon=2.15$ であり、ガラス転移温度は400℃まで検出されず、1%重量減少温度は430℃であった。このポリマー溶液の分散安定性は良好であった。ポリマー膜の耐スクラッチ性試験では問題なく、試験後でも傷は観察されなかった。

【0074】実施例9

固体粒子として、ポリテトラフルオロエチレンポリプロ

ビレン共重合体水分散ゾルの替わりにポリテトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロパン共重合体微粒子の水分散液(ダイキン工業(株)製"ネオフロンFEPディスパージョン")0.2g(ポリマー100重量部に対する固体粒子の添加量20重量部)を用いた以外は、実施例5と同様に行った。

【0075】誘電率を測定した結果、 $\epsilon = 2.24$ であり、ガラス転移温度は400℃まで検出されず、1%重量減少温度は430℃であった。

【0076】このポリマー溶液の分散安定性は良好であった。ポリマー膜の耐スクラッチ性試験では問題なく、試験後でも傷は観察されなかった。

【0077】比較例1 ポリマーEの製造  
exo-ビシクロ[2, 2, 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物6.85g(0.04モル)を氷酢酸34ml(20w/v)に溶解した。この溶液にアニリン3.73g(0.04モル)を滴下し、窒素下、120℃で8時間攪拌して反応させた。反応液を冷却後、水600mlに注ぐと淡黄色の結晶が析出した。さらに、この結晶を酢酸エチルで再結晶することにより無色透明の針状結晶を得た。濾過により、結晶を分\*

表1

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1
ポリマー	A	B	C	D	E
分子量(Mw)	39000	19000	22000	55000	32000
$\epsilon$ (1kHz)	2.36	2.50	2.32	2.65	2.76
T <sub>g</sub> (°C)	>400	>400	>400	>400	350
T <sub>d1</sub> (°C)	420	443	413	430	400
TE	1.4846	1.5021	1.5099	1.5646	1.5783
TM	1.4812	1.4965	1.5065	1.5607	1.5742
$\Delta n$	0.0034	0.0036	0.0034	0.0039	0.0041

【0082】

【発明の効果】本発明のポリ(脂環式オレフィン)は、低誘電率、耐熱性、低屈折率、低複屈折率、機械特性に優れており、プリント基板やLSI用の層間絶縁膜や光導波路のクラッド材等の光学部品等として極めて良好に使用することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】参考例1で合成したexo-ナジック酸の<sup>1</sup>H-NMRスペクトル

【図2】参考例1で合成したexo-ナジック酸のIRスペクトル

【図3】参考例3で合成したナジイミドAの<sup>1</sup>H-NMRスペクトル

【図4】参考例3で合成したナジイミドAのIRスペク

\* 離し、減圧下で乾燥し、ナジイミドE7.62gを得た。

【0078】次に、窒素下、参考例2で得られたパラジウム錯体のクロロベンゼン溶液41.6mlに、前記ナジイミドE2.39g(0.01モル)を加え、室温で36時間反応させた。この反応液を濾過し、固体をNMP、水、メタノールで洗浄した後、減圧下にて乾燥しポリマーDを得た。収量は、1.24gであった。重量平均分子量(Mw)は32000であった。

【0079】実施例1のポリマーAを前述のポリマーE1gに変えた以外は実施例1と同様に測定試料を作成した。その試料の比誘電率を測定した結果、 $\epsilon = 2.76$ 、屈折率は、TE=1.5783、TM=1.5742、複屈折率は0.0041であった。また、ガラス転移温度は350℃であり、1%重量減少温度はTd1=400℃であった。

【0080】このポリマー溶液の粘度安定性は良好であった。ポリマー膜の耐スクラッチ性試験では傷が観察された。

【0081】

【表1】

トル

【図5】参考例4で合成したナジイミドBの<sup>1</sup>H-NMRスペクトル

【図6】参考例4で合成したナジイミドBのIRスペクトル

【図7】参考例5で合成したナジイミドCの<sup>1</sup>H-NMRスペクトル

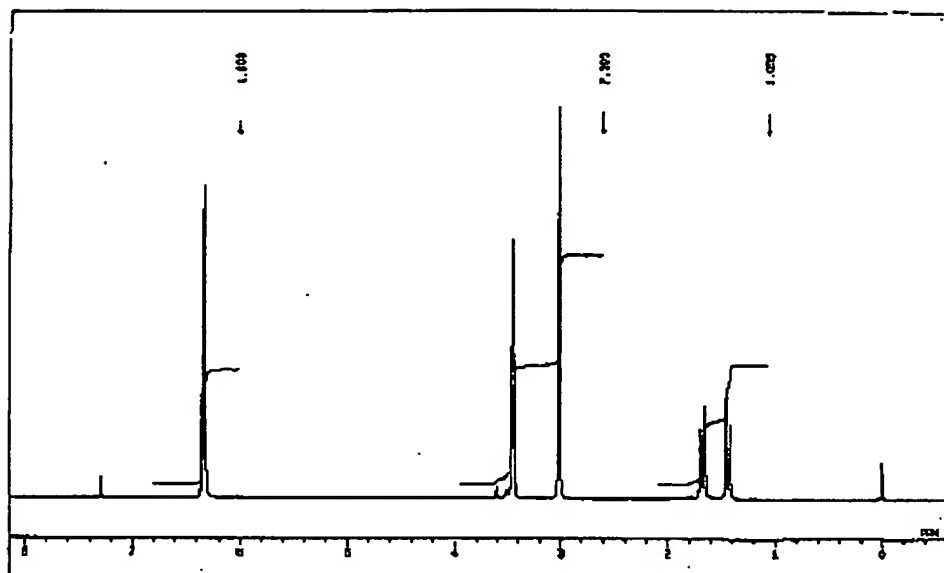
【図8】参考例5で合成したナジイミドCのIRスペクトル

【図9】実施例1で合成したポリマーAの<sup>1</sup>H-NMRスペクトル

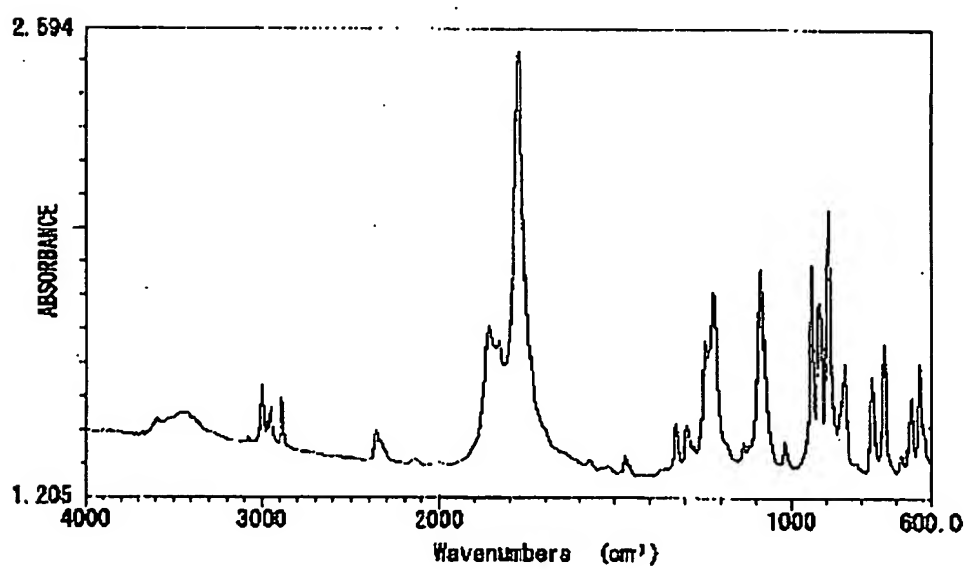
【図10】実施例1で合成したポリマーAのIRスペクトル



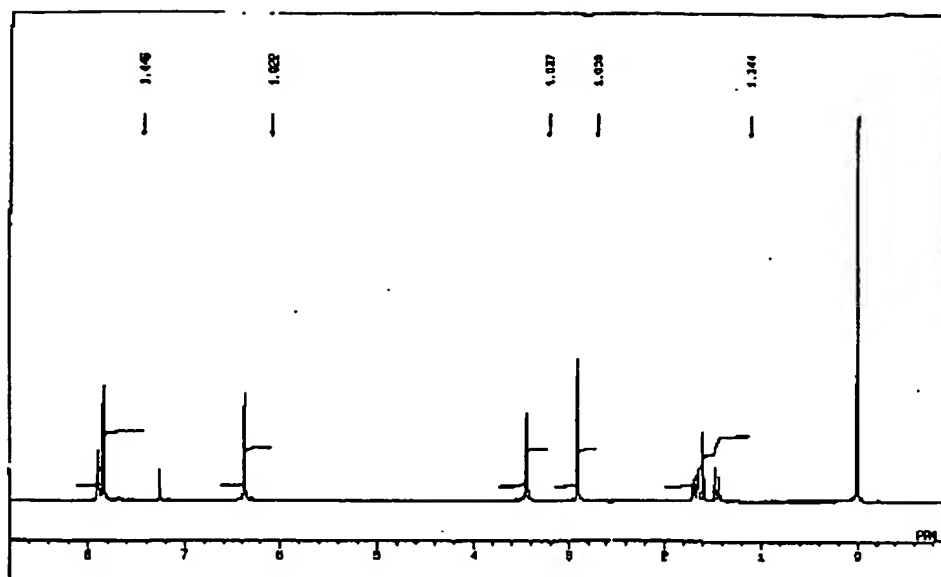
【図1】



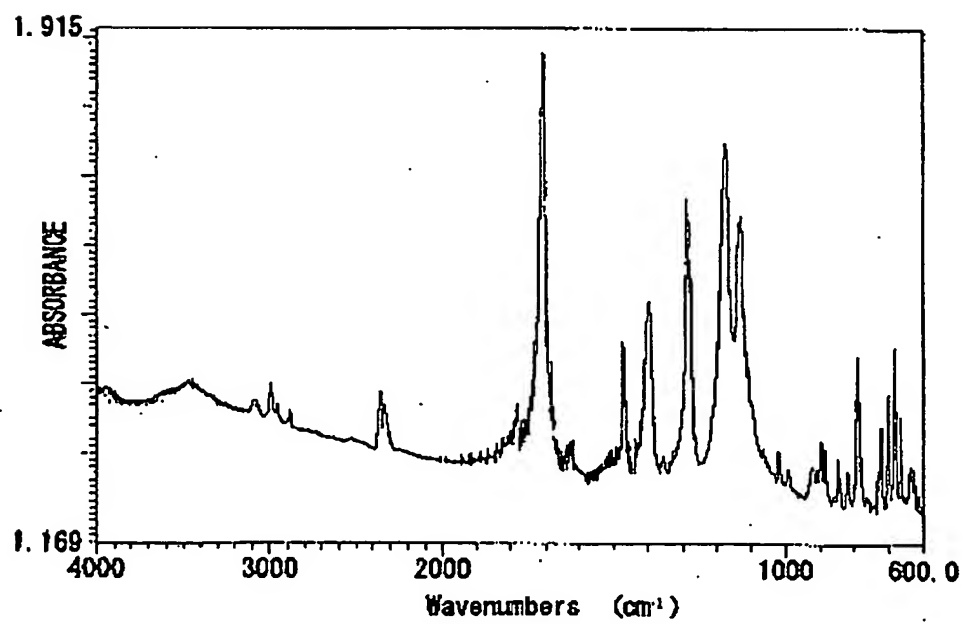
【図2】



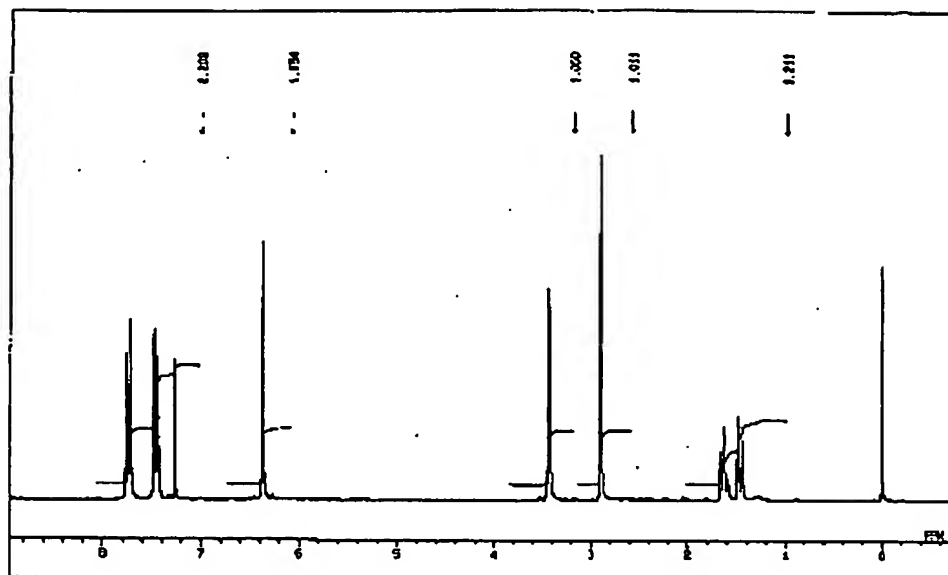
【図3】



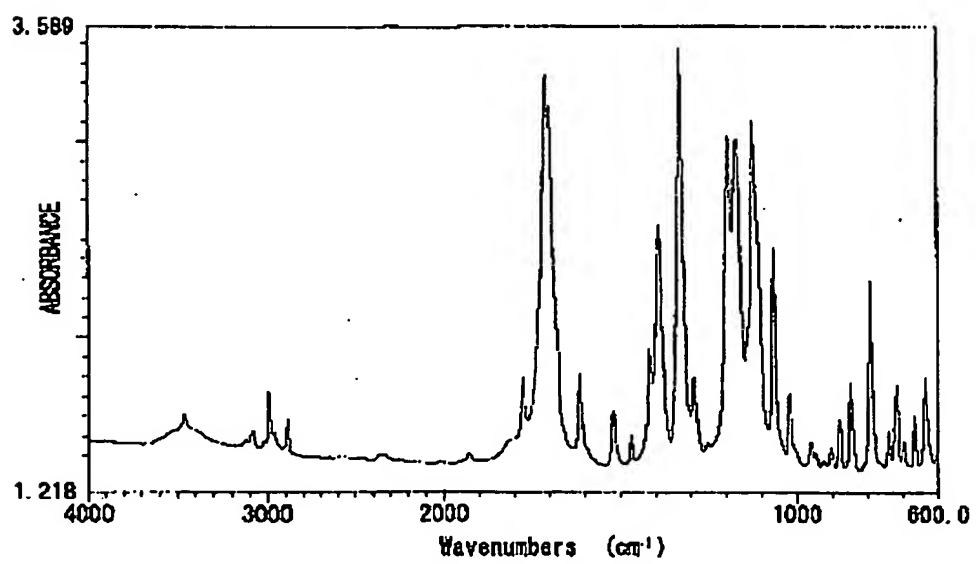
【図4】



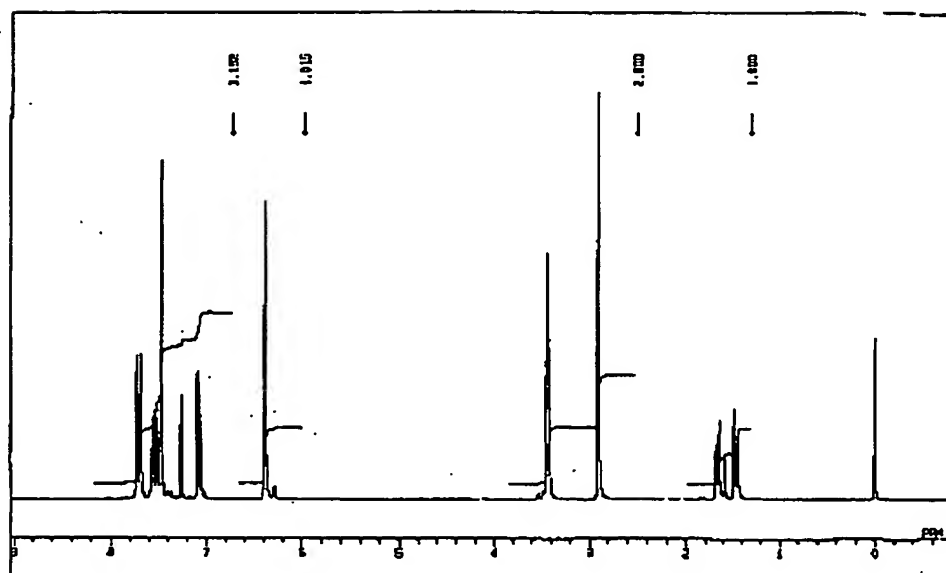
【図5】



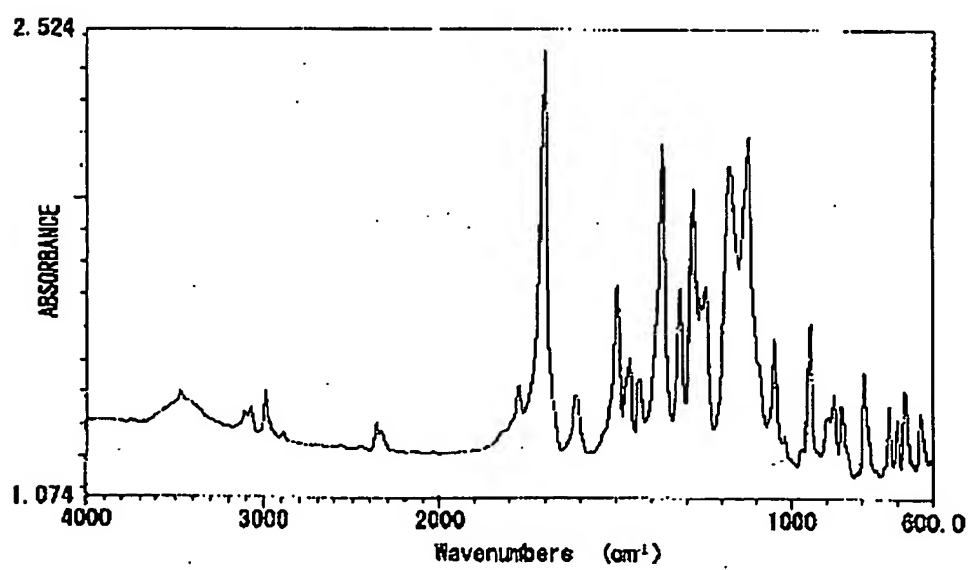
【図6】



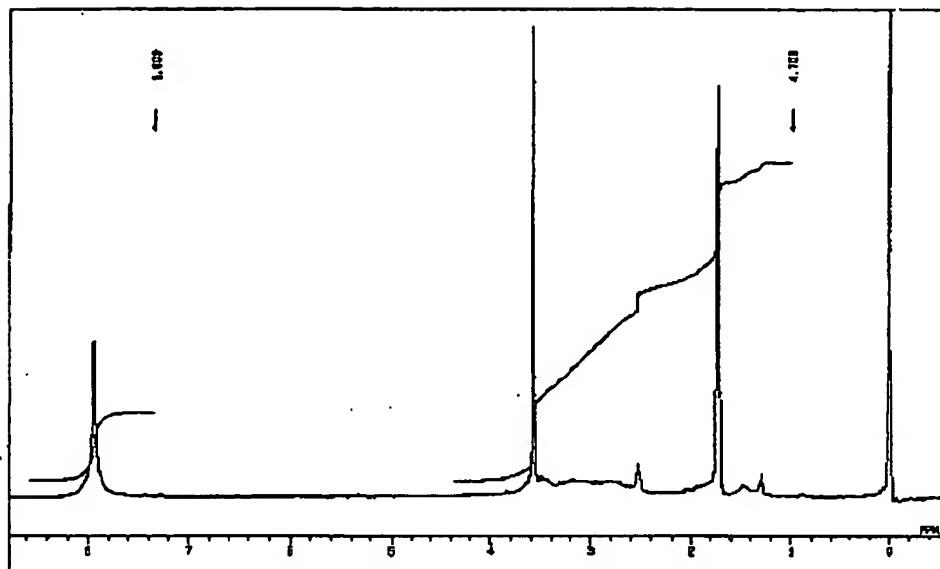
【図7】



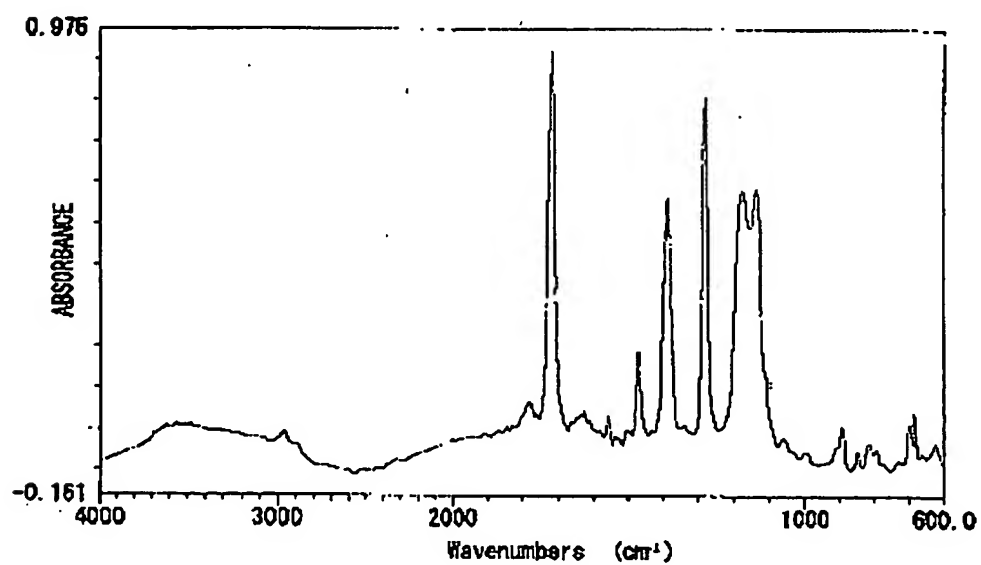
【図8】



【図9】



【図10】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>7</sup>  
H01B 3/44

識別記号

FI  
H01B 3/44

テマコード(参考)  
J

Fターム(参考) 4J002 BD152 BK001 DA016 DE096  
DE136 DJ016 FA056 FA082  
FA086 GP00 GP02 GQ01  
4J100 AR11P BA02P BA12P BA51P  
BA55P BA58P BB07P BB18P  
BC43P BC66P CA01 DA01  
DA22 DA47 DA55 DA57 DA63  
JA32 JA35 JA44  
5G305 AA14 AA20 AB10 AB24 BA15  
BA18 CA01 CD01